

**Untersuchungen zur
thermischen Stabilität von
Oberflächenoxiden an
Kohlenstoffen**

GÜNTER BEWER

1975

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN STABILITÄT

VON OBERFLÄCHENOXIDEN AN KOHLENSTOFF

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Günter Beyer

München 1975

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Boehm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.1975

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.P. Boehm in der Zeit von Juli 1971 bis Mai 1975 ausgeführt.

Meinem Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.P. B o e h m

gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche und persönliche Förderung in allen Stadien der Arbeit.

Gleichermaßen danke ich Herrn Dr. H. Marsh für die Gastfreundschaft und wissenschaftliche Betreuung (als auch finanzielle Unterstützung) während meines Forschungsaufenthalts in seinem Labor in Newcastle-upon-Tyne.

Herrn Peter Sharples möchte ich herzlich danken für seine wertvolle Hilfe und seinen persönlichen Einsatz bei vielen Messungen. Weiter gilt mein Dank den Herren Dr. F. Holsboer und Dipl.-Chem. R. Müller, die wichtige Messungen bzw. Bestimmungen durchführten. Für die Anfertigung zahlreicher Apparaturen möchte ich insbesondere Herrn Glasbläsermeister A. Ochs herzlich danken. Frau Werner und Frl. M. Iley habe ich für die Anfertigung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu danken, sowie Frl. C. Vieweger für die Anfertigung zahlreicher Diagramme. Besonderer Dank gilt meiner lieben Frau für die Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit. Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Boehm, als auch der Northern Coke Research Laboratories danke ich für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	Seite
1. Struktur von Kohlenstoff	1
1.1. Kristalline Modifikationen	1
1.2. Parakristalliner Kohlenstoff	2
1.2.1. "Primäre" Strukturen	2
1.2.2. Sekundärstruktur	5
1.2.2.1 Ruß	5
1.2.2.2 Aktivkohlen	6
2. Adsorption	7
2.1. Physisorption	7
2.2. Chemisorption	8
2.3. Bedeutung der Oberflächenoxide	8
3. Überblick über bisherige Arbeiten	10
3.1. Zur Oberflächenstruktur	10
3.2. Über basische Oberflächenoxide	11
3.3. Strukturmöglichkeiten und Bestimmung saurer Oberflächenoxide	12
3.3.1. Gruppe I	13
3.3.2. Gruppe II	14
3.3.3. Gruppe III	15
3.3.4. Gruppe IV	15
3.4. Thermische Zersetzung	17
3.4.1. Zersetzungstemperaturen	17
3.4.2. Zuordnung der Zersetzungs-gase zu funktionellen Gruppen	18
3.4.3. CO/CO ₂ - Verhältnis bei der Pyrolyse	20
3.4.4. Weitere neue Ergebnisse	21
4. Problemstellung	22

	Seite
B. Erster experimenteller Teil	23
1.1. Ausgangsmaterial	23
1.1.1. Aktivkohlen und Zuckerkohlen	23
1.1.2. Aktivierung und Verkokung	24
1.1.3. Ruß	25
1.2. Bestimmung von Kenndaten	25
2. Belegung mit Oberflächenoxiden	28
2.1. Oxidation bei erhöhter Temperatur	28
2.2. Oxidation mit gelösten Oxidationsmitteln	29
3. Bestimmung saurer Gruppen	31
C. Ergebnisse der Oxidations- und Neutralisationsexperimente	32
1. Oxidierte Aktivkohlen	32
1.1. Eponit 31	32
1.2. Eponit 32	34
2. CO ₂ - Effekt	40
2.1. Einfluß von CO ₂ beim Baseneintausch	40
2.2. Versuche zur Entfernung von CO ₂ durch NaOH	41
2.3. Diskussion der Ergebnisse	43
2.4. Vorschläge für den Autoxidationsmechanismus von Kohlenstoff	44
2.5. Möglichkeiten der Chemisorption von CO ₂	48
3. Oxidation von Äthylatlösungen beim Baseneintausch	52
4. Baseneintausch nach Entgasung bei höherer Temperatur	58
5. Stabilität der Oberflächenoxide bei verschiedenen Bildungstemperaturen	70
6. Diskussion der bisherigen Ergebnisse	75

	Seite
D. Zweiter experimenteller Teil	81
1. Analyse der Gase mit Töplerapparaturen	81
1.1. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von Ep 32 ox III	82
1.2. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von Spheron 6, 400 (w)	87
1.3. Thermische Zersetzung nach Reoxidation bei Raum- temperatur	95
1.4. Diskussion der bisherigen Zersetzungsanalysen .	97
2. Massenspektrometrische Untersuchungen	99
2.1. Apparatur mit Massenspektrometer und Kapazitäts- manometer	99
2.1.1. Aufbau und Prinzip	99
2.1.2. Eichmessungen	102
2.1.2.1 Einstellung und Prüfung des Baratronmikromano- meters	102
2.1.2.2 Eichung des Massenspektrometers	102
2.2. Apparatur mit Mikrowaage und direktem Einlaß ins Massenspektrometer	106
2.2.1. Prinzip	106
2.3. Ergebnisse der Versuche	111
2.3.1. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von Eponit 32, ox VI	111
2.3.1.1 Heizen von "Ep 32 ox VI" auf 500°C und isotherme Zersetzung bei 500°C (MS I)	111
2.3.1.2 Schnelles Aufheizen von "Eponit 32 ox VI" (MS I)	114
2.3.1.3 Temperaturprogrammierte Zersetzung der Ober- flächenoxide von "Ep 32 ox VI" an der Apparatur "MS II"	116
2.3.2. Thermische Zersetzung reoxidierter Eponit-Proben	119
2.3.2.1 Thermische Zersetzung von Eponit, ausgeheizt bei 825°C, ox O ₂ 25°C	120
2.3.2.2 Thermische Zersetzung von Eponit, ausgeheizt bei 980°C, ox O ₂ 100°C	122

	Seite
2.3.3. Thermische Zersetzung verschiedener Proben des Ru8es "Spheron 6"	124
2.3.3.1 Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Spheron 6" im Anlieferungszustand	125
2.3.3.2 Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Spheron 6" oxidiert mit O ₂ bei 420° nach Entgasen bei 825°C (an "MS II")	126
2.3.3.3 Thermische Zersetzung von "Spheron 6 , ox O ₂ 420"	129
2.3.4. Thermische Zersetzung von oxidierten Graphon- Proben	131
2.3.4.1 Chemisorption bei 0,93 Torr O ₂ und schnelle Desorption (an MS I)	131
2.3.4.1 Chemisorption bei 0,26 Torr und Desorption (an MS I)	133
2.3.5. Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Ep 1100 verk. (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ox "an (MS I)	135
2.4. Diskussion der Zersetzungen an den Massenspektro- meter- Apparaturen	138
 E. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop	 145
1. Präparate	145
1.1. Oxidierte Zucker- und Aktivkohlen	145
1.2. Reaktion von CO ₂ mit Graphit	146
1.3. Graphitierte Zuckerkohle und Aktivkohle	146
(HT 1680°C und HT 2900°C)	146
 Bildtafeln I - VIII (ohne Seitenzahl)	
 2. Anmerkungen zu den Rasterelektronenmikroskop- Aufnahmen	 147
2.1. Oxidierte Zuckerkohlen (Tafel I und II)	147
2.2. Oxidierte Aktivkohlen (Tafel III und IV)	147
2.3. Reaktion von CO ₂ mit Graphit (Tafel V und VI) .	148
2.4. Graphitierte Zuckerkohle	150
2.5. Eponit 1680°C verk. und Eponit 2900°C graph. ..	150

	Seite
F. Untersuchungen an der Mikrowaage	152
1. Reaktion von Kohlenstoff mit CO_2	153
2. Reaktion von Kohlenstoff mit H_2O	155
3. Adsorption von Wasserdampf	157
G. ESCA- Untersuchungen an Kohlenstoff- Oberflächen	164
1. Allgemeines über Röntgenphotoelektronen- Spektroskopie	164
1.1. Physikalische Grundlage	164
1.2. Das ESCA- Spektrometer	165
1.3. Bindungsenergie und chemische Verschiebung ...	167
2. Meßtechnik	168
2.1. Probenaufbereitung	168
2.2. Eichmessungen	169
2.2.1. Elektronenaustrittsarbeit	169
2.2.2. C 1s- Standard	169
2.3. Besondere Problematik der Messung von C und O	171
3. Ergebnisse	173
3.1. ESCA- Spektren oxidierter Zuckerkohlen	173
3.1.1. "ZK 21, akt.verk. 420° ox O_2 (Rohröfen)"	173
3.1.2. "ZK 21, akt.verk.", bei verschiedenen Tempera- turen oxidiert und abgeschreckt	174
3.2. ESCA- Spektren oxidierter Ruße	176
3.2.1. "Spheron 6, 400 (w)"	176
3.2.2. Carbolac original	177
3.3. "Halbkoks (1500°C), 420° ox O_2 "	178
3.4. Oxidierte Aktivkohlen	179
3.4.1. "Eponit 1"	179
3.4.2. "Eponit 32 ox VI"	179
3.5. Diskussion der ESCA- Untersuchungen	182

	Seite
H. Diskussion einiger wichtiger Ergebnisse	185
1. Oberflächenoxidation durch Sauerstoff	185
1.1. "Ausgiebig" oxidierte Präparate	185
1.2. Chemisorption bei Raumtemperatur	186
1.3. Umlagerungen der Oberflächenoxide beim Erhitzen	188
1.4. Beweise für die Existenz verschiedener Arten von Oberflächenoxiden	189
2. Zur Reaktion von CO_2 mit Kohlenstoff	190
3. Das CO/CO_2 - Verhältnis bei thermischer Zersetzung	192
4. Spiralstrukturen an graphitierter Aktivkohle ...	193
I. Zusammenfassung	194

A. Einleitung

1. Struktur von Kohlenstoff

1.1. Kristalline Modifikationen

Elementarer Kohlenstoff tritt in der Natur in zwei kristallinen Modifikationen auf, Diamant und Graphit.

Im Diamantgitter ist jedes Kohlenstoffatom mit vier nächsten Nachbarn tetraedrisch umgeben (sp^3 -Hybridisierung), wobei sich eine Raumnetzstruktur ausbildet. Im Graphitgitter hingegen ergibt sich bei sp^2 -Hybridisierung (trigonal) eine Anordnung der C-Atome in planaren Sechseckschichten (1). Jedes 4. Elektron eines Kohlenstoffatoms ist in einem über die ganze Schicht konjugierten π -Elektronensystem delokalisiert (π -Band).



Abb. 1

Kristallstruktur des Graphits (hexagonale Modifikation)

Die Schichten sind übereinander gestapelt und werden nur durch schwache Van-der-Waalsche Wechselwirkungen zusammengehalten. Daraus erklärt sich die leichte Spaltbarkeit von Graphitkristallen in der a,b- Ebene. Je nach Anordnung der Schichten unterscheiden wir hexagonalen oder rhomboedrischen Graphit (48).

1.2. Parakristalliner Kohlenstoff

1.2.1. "Primäre" Strukturen

Außer in diesen wohldefinierten Strukturen erscheint uns Kohlenstoff in einer Unzahl weniger geordneter Formen, die aber letztlich alle insofern vom Graphit abgeleitet sind, als sie wenigstens in kleinen Bereichen aus Sechseckschichten von Kohlenstoff- Atomen aufgebaut sind. Am leichtesten geht, wegen der schwachen Bindung, die dreidimensionale Ordnung der Schichten verloren, Eine ungeordnete Aufeinanderhäufung ebener Einheiten, wie sie makroskopisch z.B. oft auf Schreibtischen oder bei Spielkarten vorkommt, wird als "turbostratische Ordnung" bezeichnet (2). Solche Kohlenstoffe werden auch als parakristallin bezeichnet. Die parakristallinen Kohlenstoffe zeigen bei Röntgenstrukturuntersuchungen nur eine zweidimensionale Periodizität (Kreuzgitterreflexe) und (001)- Reflexe aus der parallelen Schichtfolge. Die Verbreiterung der Röntgenreflexe erlaubt eine Berechnung der Ausdehnung kohärent streuender Bereiche. Für Aktivkohlen und Ruße, typische Beispiele parakristallinen Kohlenstoffs, werden Werte für die Größe dieser Bereiche in der Schichtebene: $L_a = 10-30 \text{ \AA}$, senkrecht zu den Basisflächen: $L_c = 10-15 \text{ \AA}$ errechnet. Durch Hochtemperaturbehandlung läßt sich bei einigen Kohlenstoffen der Ordnungsgrad deutlich verbessern (soft carbons) (3), bei anderen wird eine bestimmte Grenze der "Kristallit"- Größe kaum überschritten (hard carbons).

Ein differenzierterer Einblick in die Struktur parakristalliner Kohlenstoffe ist uns seit kurzem möglich im hochauflösenden Elektronenmikroskop, das Strukturen bis herab zu $3 \text{ \AA}$ auflösen vermag. Die direkte Betrachtung zeigt, wie "Graphit"schichten, deren Ausdehnung weit größer ist als die röntgenographisch bestimmte, oft vielfach gewunden durch weniger geordnetes Material ziehen können. Ebenfalls wird klar, wie viele Möglichkeiten der Anordnung kleiner geordneter Bereiche relativ zueinander realisiert sind.

Praktisch alle diese parakristallinen Kohlenstoffe (Pyrokohlenstoff, Koks, Ruß, Aktivkohlen) entstehen durch Pyrolyse oder unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen oder gar biologischer Materialien. Die Vielfalt der Ausgangssubstanzen wie auch die unterschiedlichen Entstehungsbedingungen spiegeln sich in der Struktur des resultierenden Kohlenstoffs wieder.



Abb. 2

Hochauflösende Elektronenmikroskopaufnahme (Phasenkontrast-
methode) von Polyfurfurylalkohol- Kohlenstoff, der bei 1550°C
verkokt war. Aufnahme: Jeol (UK) Ltd.

1.2.2. Sekundärstruktur

Wie die "kristalline" Ordnung wird gleichermaßen die Sekundärstruktur von denselben Faktoren beeinflusst.

1.2.2.1. Ruß

Ruß bestehen aus kugeligen bis polyedrischen Aggregaten von "Kristalliten", die konzentrisch aneinanderhängen (4).



Abb. 3

Struktur von Rußteilchen: (a)

nach Graphitierung (b)

Die Ursache dieser Textur beruht darauf, daß bei der Pyrolyse kleiner organischer Moleküle bei hoher Temperatur polykondensierte aromatische Moleküle entstehen, die sich an primär gebildete wenig geordnete Keime anlagern und dort miteinander zu größeren Schichten verwachsen.

Diese Kugeln lagern sich zu kettenförmigen oder traubenartigen Gebilden zusammen.

Der Wasserstoffgehalt unbehandelter Ruße kann Werte bis 0,8 % erreichen (44). Zudem sind größere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche fest adsorbiert (6).

1.2.2.2. Aktivkohlen

Aktivkohlen bestehen aus ähnlich kleinen "Graphitkristalliten", die allerdings nur zu Aggregaten von etwa 30 Å Größe zusammengewachsen sind. Diese wiederum bilden miteinander in einem sehr lockeren "porösen" Gerüst, die sichtbaren Körnchen (45). Im allgemeinen besitzen Aktivkohlen drei Haupttypen von Poren:

- a) Makroporen, von denen die größten noch direkt mikroskopisch, die anderen durch Hg- Porosimetrie meßbar sind.
($r \geq 10^4 \text{ Å}$)
- b) Übergangsporen. Die häufigste Radiengröße dieser Poren liegt zwischen 40 und 200 Å.
- c) Mikroporen. Sie haben Molekülgröße. Ihre Dimensionen können durch Adsorptionsstudien mit Dämpfen abgeschätzt werden.
($r \leq 20 \text{ Å}$)

Die spezifische Oberfläche von Aktivkohlen liegt üblicherweise zwischen 400 und 900 m²/g. Sie wird vornehmlich aus den Porenwänden der Mikroporen gebildet (46).

2. Adsorption

Die Atome in der Oberfläche eines Festkörpers können ihre Valenzen nicht mehr völlig untereinander absättigen. Die übrig bleibenden "freien Valenzen" sind reaktionsfreudig, so daß solche "sauberen" Oberflächen die starke Tendenz zeigen, mit Molekülen aus dem umgebenden Gasraum in Wechselwirkung zu treten.

2.1. Physisorption

Nach Art der Kräfte, die hierbei zwischen dem Festkörper (Adsorbens) und den adsorbierten Teilchen (Adsorpt) wirken, unterscheidet man zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption) und Chemisorption.

Die Physisorption beruht im allgemeinen auf schwachen Van der Waals'schen Kräften und verläuft rasch und reversibel. Da die Verhältnisse relativ einfach sind, können die Vorgänge hierbei ziemlich gut anhand einiger Modelle (11) theoretisch beschrieben werden, weitgehend unabhängig von der Natur des jeweiligen Adsorbens.

2.2. Chemisorption

Bei der Chemisorption können bedeutend höhere Wechselwirkungsenergien auftreten, die oft zu Folgevorgängen (z.B. Dissoziation der adsorbierten Moleküle) an der Oberfläche führen.

Ist schon die Umkehr der Chemisorption (Desorption) nur unter Energiezufuhr (z.B. Temperaturerhöhung) möglich, so kann nach einer Oberflächenreaktion das Adsorbat oft nur in chemisch veränderter Form wieder abgespalten werden.

2.3. Bedeutung der Oberflächenoxide

Unterhalb 230 K wird Sauerstoff an Kohlenstoff nur physikalisch adsorbiert (12).

Bei höheren Temperaturen schließt sich immer eine Chemisorption an, in deren Folge Oberflächenoxide entstehen.

Im Bereich zwischen 300°C und 400°C beginnt der kontinuierliche Kohlenstoffabbau durch Zersetzung der Oberflächenoxide in die Reaktionsprodukte CO und CO₂.

Die Belegung der Kohlenstoffoberfläche mit "Sauerstoffkomplexen" (synonym mit Oberflächenoxid) kann einige physikalische und chemische Eigenschaften des betreffenden Kohlenstoffs verändern. Während reine Kohlenstoffoberflächen, wie auch Graphit, ausgesprochen hydrophob sind, werden oxidierte Proben von Wasser und anderen polaren Medien gut benetzt. Letzteres mag erwünscht sein zur Er-

höhung der Stabilität von wäßrigen Dispersionen (Tusche), zur Modifizierung des Adsorptionsverhaltens (13), oder des Reibungskoeffizienten (14). Die Gegenwart von Sauerstoff auf Rußen zur Reifenherstellung stört die Vulkanisation (15).

Da Kohlenstoff, außer bei sehr hohen Temperaturen (über 3000 K) keinen merklichen Dampfdruck besitzt, ist sein Verbrennen praktisch immer eine Oberflächenreaktion. Diese Vergasung von Kohlenstoff, ob erwünscht und gezielt (Hochofen, Energiegewinnung) oder schädlich (Elektroden, Hochtemperatur-Reaktor), ist seit langem eine industriell äußerst bedeutende Reaktion.

Eine große Zahl von Untersuchungen hat sich deshalb mit dem genauen Reaktionsablauf und der Natur der Zwischenprodukte beschäftigt.

3. Überblick Über bisherige Arbeiten

3.1. Zur Oberflächenstruktur

Durch die Arbeiten von Thomas (16) und Hennig (17) an Graphiteinkristallen wissen wir, daß die Reaktion zwischen Graphit und molekularem Sauerstoff (ohne Katalysatoren) nur an den Rändern der Kohlenstoffsechseckschichten abläuft. Hennig zeigte auch, daß Sauerstoff nur an diesen Schichträndern chemisorbiert ist, wobei Gitterstörungen, wie Leerstellen und Versetzungen, ähnlich wie Randatome in Betracht zu ziehen sind.

Dabei können die Schichtränder in zwei Ausbildungen unterschiedlicher Reaktivität auftreten: als Zickzack- (101) oder Lehneseessel - (111) Form.

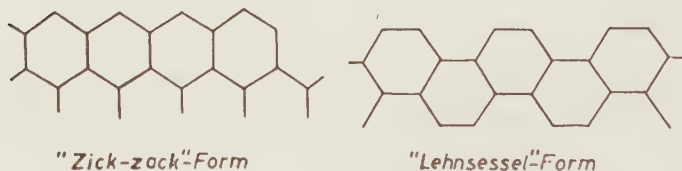


Abb. 4

Möglichkeiten der Begrenzung aromatischer Sechseckschichten

Nach Thomas (16) bildet sich an Graphiteinkristallen unterhalb 950°C mit trockenem O₂ die Lehnseesselform, darüber die Zickzackbegrenzung. Hennig beobachtete bei Oxidation mit trockenem O₂ die Bevorzugung der Lehnseesel (111)-, mit wasserdampfhaltigem O₂ die der Zickzack (101)- Form.

3.2. Über basische Oberflächenoxide

Kohlenstoffoberflächen können je nach Vorbehandlung basische oder saure Eigenschaften besitzen. Ausheizen bis auf ca. 1000°C im Hochvakuum oder unter Inertgas und anschließende Chemisorption von O₂ bei Raumtemperatur liefert Präparate, die Säure aus wäßrigen Lösungen binden (18). Dabei wird die Säure jedoch nur in Gegenwart von weiterem Sauerstoff aufgenommen (19), der gleichfalls chemisorbiert wird, und zwar noch einmal im selben Ausmaß wie direkt nach dem Ausheizen. Dabei entsteht auch Wasserstoffperoxid. Das Anion der sorbierten Säure ist an der Oberfläche austauschbar gebunden. Boehm und Voll (20) schlugen für die basischen Oberflächenoxide eine pyronartige Struktur vor. Sie zeigten, daß der ätherartig gebundene Sauerstoff sich mit Ammoniak gegen Stickstoff austauschen läßt. Der gebundene Stickstoff ist nicht hydrolysierbar und reagiert basisch.

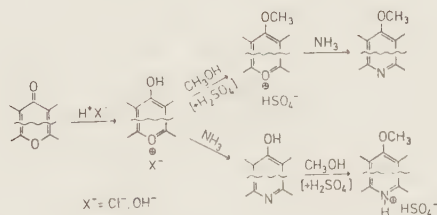


Abb. 5

Modell basischer Oberflächenoxide

3.3. Strukturmöglichkeiten und Bestimmung saurer Oberflächenoxide

Erhitzt man Kohlenstoff hingegen unter Luftzutritt auf 400°C , so reagiert seine Oberfläche anschließend sauer (21). Dabei liegt die Konzentration der sauren Oberflächenoxide gewöhnlich um mindestens eine Größenordnung über der der basischen Gruppen.

Nach Boehm und Diehl (22) erwiesen sich $n/20 \text{ NaHCO}_3$, $n/20 \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $n/20 \text{ NaOH}$ und $n/10 \text{ NaOEt}$ als besonders geeignet, die auf der Kohlenstoffoberfläche vor handenen, verschieden stark aciden Gruppen zu erfassen. Diese vier Basen werden sinngemäß auch in der organischen Analyse verwendet (35), um eine Trennung verschieden stark saurer Stoffe zu erreichen. Aus der Acidität können bereits gewisse Rückschlüsse auf die Struktur der sie bewirkenden Gruppen gezogen werden.

Die Neutralisationswerte von hinreichend lang oxidierten Kohlenstoffen verhalten sich für die angegebenen Basen häufig wie 1:2:3:4, die Differenzen der Werte zweier in der Stärke aufeinanderfolgender Basen also wie 1:1:1:1. Es liegen dann äquivalente Mengen von mindestens vier verschiedenen sauren Gruppen definierter Acidität an der Oberfläche vor (47).

Die den NaHCO_3 -Eintausch bewirkenden Oberflächenoxide werden oft als Gruppe I angesprochen. Entsprechend heißt die Differenz zwischen Na_2CO_3 - und NaHCO_3 -Eintausch dann Gruppe II, die durch NaOH zusätzlich erfaßten Oberflächenoxide Gruppe III, und NaOEt -Wert minus NaOH -Wert wird als Gruppe IV angegeben.

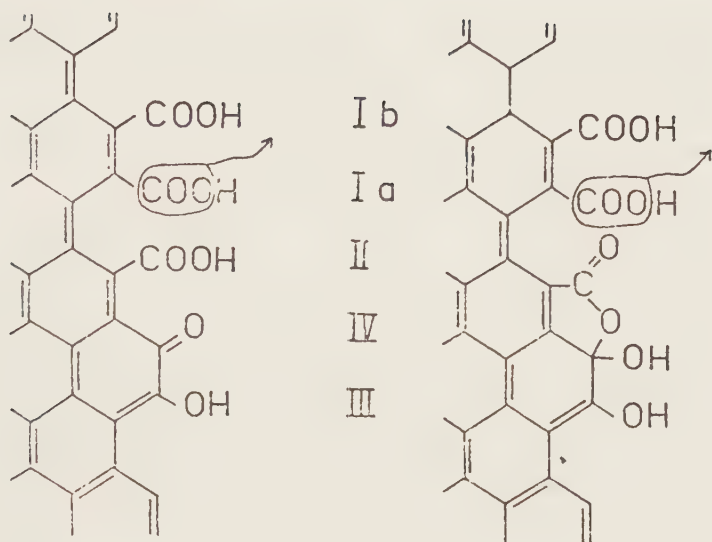


Abb. 6

Möglichkeit der Anordnung der sauren Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche

(Erklärung im Text, s.u.)

3.3.1. Gruppe I

Mit NaHCO_3 werden allgemein Carbonsäuren erfaßt. Bereits Heck (7) wies aber darauf hin, daß auch andere Hydroxylgruppen durch den Einfluß negativierender Nachbargruppen so aktiviert werden, daß mit Bicarbonat ein Eintausch erfolgt. Die auf (111)-Kohlenstoffoberflächen (Lehneseßelform) denkbare Gruppierung

verleiht Naphtalinsäure



(2-Hydroxy-1,4-naphthoquinon) eine Dissoziationskonstante von $9,1 \cdot 10^{-5}$ (entspricht etwa Benzoesäure).

Durch eine Reihe von Umsetzungen gelang es Heck (7) jedoch zu zeigen, daß die mit NaHCO_3 erfaßbaren Oberflächengruppen sich chemisch ganz wie Carboxylgruppen verhalten.

Durch Oxidation mit gelösten Oxidationsmitteln (z.B. KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) wird eine weitere, thermisch instabile Carboxylgruppe an der Oberfläche gebildet (Gruppe Ia). Diese zerfällt beim Erhitzen über 200°C in CO_2 (47).

Auch Carbonsäureanhydride, deren Existenz auf der Kohlenstoffoberfläche (insbesondere bei unvollständig oxidierten Proben) Diehl (39) bewies, reagieren mit NaHCO_3 .

3.3.2. Gruppe II

Durch Sodalösung werden zusätzlich schwache Säuren, die nicht in freier Form vorliegen (z.B. Lactone, Lactole) erfaßt, sowie aktivierte Phenole und Enole von Diketonen (36).

Diese Vielzahl der Strukturmöglichkeiten erschwert eine eindeutige Zuordnung der Neutralisationswerte zu einer einzigen Gruppierung. Bei Chlorierung und Veresterung verhält sich diese Gruppe II wie eine Carbonsäure, weist aber ein abweichendes Verhalten bei Reduktionsversuchen auf. Häufig besteht ein Zusammenhang zwischen der Differenz zwischen Na_2CO_3 - und NaHCO_3 -Eintausch und der Gruppe IV (NaOEt -Neutralisation minus NaOH -Neutralisation). Auch mit

anderen Gruppen tritt bei einzelnen Präparaten eine Wechselwirkung auf. Diese Effekte weisen darauf hin, daß die einzelnen Gruppen Bestandteile eines größeren zusammenhängenden Oberflächenkomplexes sein können (vgl. Abb. 6).

3.3.3. Gruppe III

NaOH vermag zusätzlich Phenole zu neutralisieren, wobei unter "Phenolen" hier allgemein OH- Gruppen an aromatischen Sechseckschichten zu verstehen sind. Viele Identifizierungsreaktionen für diese Gruppe III wurden von Boehm, Heck und Diehl (37), wie auch schon von Hofmann und Ohlerich (38) durchgeführt. Diehl (39) schließt die Nachbarschaft von Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen aus. Hin- gegen könnten zwei Phenolgruppen benachbart sein (39).

3.3.4. Gruppe IV

Als stärkste Base findet weiterhin NaOEt- Lösung Verwendung. Nach Boehm et al. (47) sind für die Differenz von Äthylat- und Natronlaug- Neutralisation Carbonylgruppen verantwortlich.

Die Reaktion von Äthylat- und Carbonylen ist keine Neutralisation sondern eine Addition unter Bildung des Na- Salzes der Halbacetal- (Ketal)- Form (Abb. 7). In höherer Konzentration ist auch NaOH zur Anlagerung an C=O- Gruppen befähigt, wie auch die Erreichbarkeit des Äthylateintausches durch 1n NaOH zeigt (32). Es scheinen auch hier wieder Zusammenhänge mit anderen Gruppen, z.B. den Lactonen der Gruppe II vorzuliegen, wie von Boehm et al. (37,7) diskutiert wird.

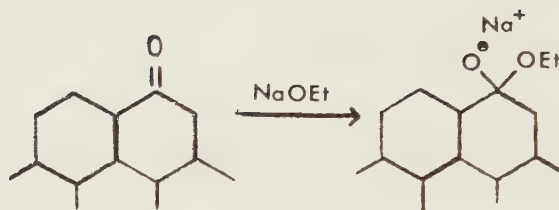


Abb. 7

Reaktion von Natriumäthylat mit Carbonylen

Carbonylgruppen an den Schichtträgern der aromatischen Sechseckschichten sind kaum als Chinone anzusprechen, da mit zunehmender Schichtgröße die normalen Ketoneigenschaften überwiegen. Reduktionsversuche mit Zn/HCl ergaben aber bei Abnahme von Gruppe IV nie eine Zunahme der Phenole oder Hydrochinone (Gruppe III), sondern der Gruppe I (NaHCO_3 - Titration). Bei den vollständig oxidierten Proben ist die aktive Oberfläche jedoch derart dicht mit Sauerstoff bedeckt, daß praktisch keine der funktionellen Gruppen als isoliert betrachtet werden kann. Aktivierete Phenole aber können so sauer werden, daß sie zur Gruppe I gerechnet werden müssen (siehe oben).

Bei unvollständig oxidierten Präparaten ergibt sich oft ein Äthylat-eintausch, der unter dem von NaOH liegt, so daß rein rechnerisch negative Werte für die Gruppe IV herauskommen. Das Vorliegen von Carbonsäureanhydriden an der Oberfläche erklärt die Verminderung, da diese von äthanolischer Äthylatlösung aufgespalten werden in Na - Salz und Äthylester, und so nur den halben Neutralisationswert besitzen.

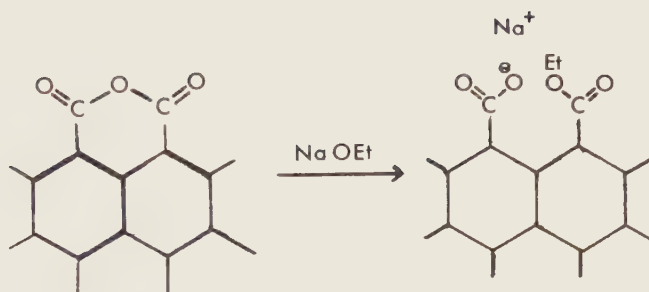


Abb. 8

Reaktion von Natriumäthylat mit Anhydriden

3.4. Thermische Zersetzung

Eine Möglichkeit, die Oberflächenoxide des Kohlenstoffs unabhängig von ihrer Acidität zu erfassen, bietet sich in der Analyse der abgespaltenen Gase bei ihrer thermischen Zersetzung.

3.4.1. Zersetzungstemperaturen

Bei 900°C – 1000°C ist der größte Teil des an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs in Form von CO_2 und CO (zu geringen Anteilen auch

H₂O) abgegeben. Es zeigte sich jedoch, daß auch bei einer Temperatur von 1200°C nicht 100 % des auf andere Weise (z.B. Aktivierungsanalyse (24)) bestimmten O- Gehalts erfaßt waren. CO- Entwicklung wurde beim Erhitzen von synthetischem Graphit noch über 1800°C gefunden (54). Es wird angenommen, daß der thermisch so extrem stabile Sauerstoff heterozyklisch gebunden ist. Bei diesen hohen Temperaturen besteht immer die Unsicherheit, ob das CO nicht aus einer Nebenreaktion von Kohlenstoff mit dem oxidkeramischen Material der Apparatur herrührt, z.B. Spuren SiO₂ in Al₂O₃.

Voll fand zwei verschieden stabile Sauerstoffkomplexe (19), die Bestandteile der basischen Oberflächenoxide sind. Während der eine bei 900°C zersetzt wurde, waren zur Abspaltung des anderen ca. 1100°C nötig.

3.4.2. Zuordnung der Zersetzungsgase zu funktionellen Gruppen

Einige Thermolyseversuche wurden von Heck (7) an oxidierten Zuckerkohlen und an Eponitproben durchgeführt. Er bediente sich dabei zur Gassammlung einer Töplerpumpe und analysierte die Zusammensetzung im Gaschromatographen. Eine entsprechende Apparatur wurde im Laufe dieser Arbeit nachgebaut und wird auf S.81 beschrieben. Heck konnte an einigen Proben sicherstellen, daß die Gruppe IV der sauren Oberflächenoxide, die allgemein den Carbonylen zugeordnet wird, sich zu CO₂ zersetzt. Rivin (24) bestimmt die Oberflächenoxide, indem er das Neutralisationsverfahren und die Bestimmung der Gase bei der Thermolyse kombiniert. Die Menge an CO₂ wird jenen Gruppen zugeordnet, die zwei O- Atome enthalten, also Carboxyl- und Lacton-Gruppen, während Phenole und Chinone CO liefern sollen. Dabei ergibt sich die Menge der Lactone (zusammen mit neutralen, zwei O-Atome enthaltende Gruppen) aus der Differenz von geliefertem CO₂ und der Bicarbonat- Neutralisation. Die Chinone (zusammen mit neu-

tralen Gruppen mit einem O- Atom) lassen sich errechnen aus dem Unterschied zwischen CO- Menge und der NaOH- Neutralisation.

Diese Art der Analyse steht und fällt mit der Hypothese, daß funktionelle Gruppen, unabhängig von Vorbehandlung, Oxidationsbedingungen, und physikalischen Parametern der Pyrolyse, stets in dieselben Produkte zerfallen. Ist dies nicht der Fall, so sind einige Zuordnungen unbegründet.

Puri und Mitarbeiter fanden, daß bei vielen Kohlenstoffproben die Menge des entwickelten CO_2 während stufenweiser Pyrolyse bis 900°C oder 1200°C in Beziehung stand zum Alkali- Eintausch, wobei für jedes Mol CO_2 zwei Äquivalente NaOH oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert wurden. Daraus schlossen sie, daß keine Carboxylgruppen, sondern stattdessen ein " CO_2 - Komplex" unbekannter Struktur an der Oberfläche vorliegt. Dieser Komplex könnte in wäßrigen Suspensionen zwei saure Protonen erzeugen. Alle anderen Sauerstoff tragende Gruppen sollten in CO zerfallen. Ein Überblick über diese Arbeiten ist in (23) gegeben.

Barton et al. beschrieben für oxidierten Graphit (49, 50) und Spheron 6 (51) unterschiedliches Thermolyseverhalten. Der Oberflächenkomplex auf Graphit gibt CO_2 ab mit einem Maximum bei 400°C . Dabei nimmt der NaOH- Verbrauch (ebenso wie der von NaOEt- Lösung) um je ein Äquivalent ab pro Mol desorbierten Kohlendioxids. Spheron 6 (im Anlieferungszustand), jedoch zeigt zwei Maxima für die CO_2 - Entwicklung bei 250°C und 600°C . Durch den Zerfall der Oberflächenoxide in CO_2 bei 250°C nahm der NaOEt- Wert um ein Äquivalent je Mol gebildetes CO_2 ab. Der NaOH- Wert wurde nicht verändert. Die Zersetzung bei 600°C zeigt pro Mol CO_2 eine Abnahme der NaOEt- Neutralisation um zwei Äquivalente und des NaOH- Eintausches um ein Äquivalent. Die Gasabgabe wurde bei diesen Versuchen in einer Hochvakuum- Apparatur, die mit einem Massenspektrometer verbunden war, in Intervallen von 50 K gemessen.

3.4.3. CO/CO₂- Verhältnis bei der Thermolyse

Coltharp und Hackerman (52) untersuchten, neben anderen Kohlenstoffproben ebenfalls das Verhalten von Spheron 6 (im Anlieferungszustand). Sie beobachteten zwischen 100°C und 400°C kein Maximum, sondern nur einen breiten Ausläufer in ihrer CO₂- Abgabekurve. Allerdings maßen diese Autoren nur in 100 K- Intervallen, wodurch der zusätzliche Peak nivelliert sein kann. Das eigentliche Maximum liegt, wie bei (51) um etwa 600°C. Bei langsamer Zersetzung (100 K- Schritte alle 10- 40 Stunden) wird das gleiche CO/CO₂- Verhältnis (ca. 3,35) gefunden wie bei schnellem Aufheizen (in 3 Stunden auf 1000°C). Auch die Absolutmengen waren bis auf 5 % gleich.

Hingegen finden Blake und Hyde (64), daß bei der thermischen Zersetzung eines C₃O₂- Polymeren die Produktverteilung vom gewählten Temperaturgang abhängt. Polymeres C₃O₂ (auch "rote Kohle" genannt) zeigt ähnliche Röntgenreflexe wie ungeordneter Kohlenstoff (65).

Während der kontinuierlichen Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoff fanden Bonnetain et al. (53) ein über längere Zeit konstantes CO/CO₂- Verhältnis und schlossen daraus, daß beide Gase aus der gleichen Oberflächengruppierung stammen. Bei der Pyrolyse von Oberflächenoxiden zeigt sich jedoch, daß CO bei etwa 700°C am schnellsten abgespalten wird, während die Lage des CO₂- Peaks abhängig ist von der Oxidationstemperatur (55, 24).

Die Faktoren, die das CO/CO₂- Verhältnis beeinflussen, wurden am System Graphon- Sauerstoff eingehend studiert. Es hängt ab vom Abbrand (56), wie auch vom O₂- Druck und der Temperatur bei der Bildung der Oberflächenoxide (57). Phillips et al. (25) nehmen an, daß während der Reaktion, bei zunehmendem Abbrand, nicht alle neu freigelegten Randatome äquivalent sind. Einige werden als CO- bildende Stellen angesehen, andere erzeugen CO₂. Stabile Oberflächenoxide

würden zuerst an CO- bildenden Plätzen entstehen, sodaß zunehmendes Ausmaß an Oberflächenoxiddbildung das CO/CO₂- Verhältnis senken muß. Eine Abnahme des O₂- Partialdrucks läßt das CO/CO₂- Verhältnis steigen wegen der erniedrigten Bedeckung der Oberfläche. Die Ergebnisse von Phillips et al. und Duval et al. zeigen, daß eine Diskussion über das CO/CO₂- Verhältnis jegliche vorhergehende Vergasungsreaktion (also auch Aktivierung) der Kohlenstoffprobe, den Gehalt katalytisch wirksamer Verunreinigungen, und die Menge an Oberflächenoxiden an Kohlenstoffoberflächen zur Zeit der Messung des CO/CO₂- Verhältnisses mit einbeziehen sollte.

3.4.4. Weitere neuere Ergebnisse

In einer neueren Arbeit an Graphit zeigten Magne und Duval (29) deutlich den Einfluß der Vorbehandlung auf den Zustand der Oberfläche. Sie zeigten, daß durch die Art der Reaktionsstelle (z.B. zick- zack- Begrenzung oder Lehnssessel- Begrenzung, Vorhandensein von lose gebundenen Kohlenstoffatomen) die Art des gebildeten Oberflächenoxids vorbestimmt wird.

Einen vergleichbaren Einfluß hat die Verkokungstemperatur bei parakristallinen Kohlenstoffen (30). Die thermische Stabilität der Oberflächenoxide nimmt, bei sonst gleichen Bedingungen mit der Behandlungstemperatur zu. Die Abhängigkeit von der Mikrostruktur zeigt sich in deutlichen Unterschieden in den Stabilitätsprofilen von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien, z.B. einerseits Polyfurfurylalkohol oder Zellulose, und andererseits Polyvinylidenchlorid (28).

Walker und Mitarbeiter (25, 26, 27) zeigten in einer Reihe von Arbeiten, daß chemisorbierter Sauerstoff auf graphitiertem Ruß in mindestens vier verschiedenen Formen gebunden sein muß.

4. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Untersuchung der Oberflächenoxide des parakristallinen Kohlenstoffs weitergeführt werden. Zur Untersuchung der Rolle der Oberflächenoxide bei der Vergasung von Kohlenstoff galt das Interesse besonders der thermischen Stabilität der sauren Gruppen, als auch allgemein dem Verhalten der Oberflächenoxide bei höheren Temperaturen.

Dabei sollte auch geprüft werden, inwiefern aus dem CO/CO_2 -Verhältnis bei der thermischen Zersetzung Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Oberflächenoxide möglich sind.

Zur Lösung dieser Probleme galt es, neben bewährten Methoden auch relativ neue, wie die temperaturprogrammierte Zersetzung (97,98) oder ESCA (111) zu erproben.

B. Erster Experimenteller Teil

1.1. Ausgangsmaterial

Bei der chemischen Untersuchung der Oberflächenoxide empfiehlt es sich, Substanzen zu verwenden, die eine hohe spezifische Oberfläche besitzen. In Frage kommen hier industriell hergestellte Aktivkohlen und Ruße, die nach den jeweiligen Erfordernissen entsprechend vorbehandelt werden können. Ihrer hohen Reinheit wegen wurde auch eine Zuckerkohle verwendet, die nach Hofmann und Sinkel (31) aus reinstem Raffinadenzucker durch thermische Zersetzung hergestellt worden war. Diese zwei von Kuhn (32) dargestellten Proben tragen die Kurzbezeichnung ZK 21 und ZK 24.

1.1.1. Aktivkohlen und Zuckerkohlen

Unter den Aktivkohlen wurde die Handelsmarke Eponit BEN der Firma Degussa ausgewählt. Diese Aktivkohle besitzt schon im Anlieferungszustand relativ weite Poren (Wasserreinigungskohle). Somit können bei chemischen Untersuchungen Reaktionspartner bzw. Produkte schnell zu und von den Reaktionsorten im Inneren des Präparates transportiert werden. Im Anlieferungszustand enthält Eponit BEN etwa 1 % Aschebestandteile. Deshalb wurden größere Ansätze jeweils eine Woche lang mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde solange mit siedendem Wasser extrahiert, bis kein Chlorid mehr nachweisbar war. Auf diese Weise konnte der Aschegehalt auf etwa 0,3 % begrenzt werden. Durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDAX) konnte gezeigt werden, daß die Restverunreinigung mit den Elementen Silicium und Aluminium verbunden ist,

vermutlich als SiO_2 und Al_2O_3 . +)

1.1.2. Aktivierung und Verkokung

Teile von Eponit und von ZK 21 wurden durch partielle Verbrennung im CO_2 -Strom bei 950°C aktiviert. Diese Aktivierung bewirkt, daß wenig geordneter Kohlenstoff wegoxydiert wird (63,58). Bei einem Abbrand von 40- 50 % erreicht die spezifische Oberfläche von Zuckerkohle ein Maximum, wie Hofmann und Mitarbeiter (59) fanden, sodaß eine weitere Aktivierung nur zu Substanzverlusten führe. Bei der Aktivierung entstehen keine sauren Oberflächenoxide, jedoch hat der Kohlenstoff nach der Aktivierung basische Oberflächeneigenschaften (39).

Die Aktivkohle- und Zuckerkohleproben wurden jeweils noch verkokt. Als Verkokung bezeichnet man die Behandlung von Kohlenstoffpräparaten im Hochvakuum oder unter Inertgas bei 1100°C . Teilweise wurde stattdessen eine Behandlung bei 1250°C durchgeführt. Durch dieses Verfahren werden praktisch alle Oberflächenoxide zersetzt und etwa vorhandene Seitenketten abgespalten oder in die aromatischen Schichten des Kohlenstoffs eingebaut.

*)

Für die Durchführung der Messung danke ich Fräulein Margaret Iley, Electron Microscope Laboratories, University of Newcastle-upon-Tyne, England.

1.1.3. Ruß

Tab. 1

Verwendete Rußsorten

Name	Herstellungsart	Hersteller
Corax 3	furnace black (Flammruß)	DEGUSSA
Spheron 6	channel black (Gasruß)	Cabot Co. (USA)
Graphon	Spheron 6 auf 2700 ⁰ C - 3100 ⁰ C erhitzt	Cabot Co. (USA)
Carbolac	aktivierter, oxidierter Farbruß	Cabot Co. (USA)

Carbolac wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Spheron 6 und Corax 3 wurden extrahiert mit Xylol und anschließend das Xylol mit Äther extrahiert. So konnten organische Beimengungen von der Oberfläche entfernt werden. Graphon, ist aus weitgehend geordneten Graphitkristalliten (siehe Abb. 3b) aufgebaut. Corax 3 wurde bei 1300⁰C getempert.

1.2. Bestimmung von Kenndaten

Von den Proben wurde die Elementaranalyse auf Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch Verbrennung im O₂-Strom (Mikroverfahren) durchgeführt. +)

+) Die Analysen wurden von Herrn Schönerauer im Mikroanalyselabor am hiesigen Institut durchgeführt.

Der auf 100 % fehlende Gehalt wurde Sauerstoff zugeschrieben. Hierbei wurde nicht für den Aschegehalt korrigiert, weil er etwa in der Größenordnung der Fehlergrenzen der mikroanalytischen Bestimmung liegt.

Die spezifischen Oberflächen der Proben wurden gemessen am Areameter der Firma Ströhlein. Das Gerät arbeitet nach einem vereinfachten BET- Verfahren (Ein- Punkt- Methode), liefert jedoch meistens recht gute Ergebnisse, die nur geringfügig von genau nach BET gemessenen Werten abweichen. In einzelnen Fällen wurde eine vollständige Adsorptionsisotherme bei 77 K aufgenommen. Die spezifischen Oberflächen wurden, wie üblich, unter Zugrundelegung eines Platzbedarfes von $16,2 (\text{\AA})^2$ für die N_2 - Molekeln berechnet.

Nachstehende Tabellen geben einen Überblick über die Bezeichnung der verwendeten Materialien und über einige Kenndaten.

Tab. 2

Erklärung der Substanzbezeichnungen

Eponit BEN	Ep.
Zuckerkohle (Nr.)	ZK (Nr)
Eponit BEN, 1250°C verkocht	Ep 31
Eponit BEN, 1100°C verkocht	Ep 32
verkocht	verk.
aktiviert	akt.
im Hochvakuum ($p \leq 10^{-4}$ Torr)	
zB. bei 500°C entgast	HV 500
oxidiert mit Luft (zB. bei 400°C)	400 ox
Oxidiert mit Sauerstoff (zB. bei 400°C)	400 ox O_2
mit getrockneter Luft oxidiert	(tr)
mit feuchter Luft oxidiert	(w)
verschiedene Oxidationsansätze	ox I, ox II
werden durch römische Ziffern gekennzeichnet	

Tab. 3

Elementaranalysen und spezifische Oberflächen einiger Präparate

Präparat	% C	% H	% O	$\frac{\mu\text{gAt O}}{\text{g}}$	$\text{S}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$
Spheron 6, extr. 100 HV	96,21	0,60	3,10	1940	120
Spheron 6, 400 (w) ox.	77,08	1,19	21,73	13600	520
Spheron 6, 420 ox., 100HV	84,06	0,69	15,25	9550	
Spheron 6, 420 ox., 500 HV	85,48	0,94	13,58	8490	
ZK 21, 400 (w) ox.	92,75	0,58	6,67	4160	440
ZK 21, 500 (w) ox.	95,95	0,34	3,71	2320	340
ZK 21, 500 (tr) ox.	97,35	0,52	2,13	1330	160
ZK 21, 600 (tr) ox.	98,35	0,23	1,42	890	128
ZK 21, 700 (w) ox.	97,83	0,24	1,93	1210	120
ZK 21, 700 (tr) ox.	95,60	0,22	4,18	2620	75
ZK 24, 400 (w) ox.	91,64	0,82	7,54	4710	335
ZK 24, 600 (w) ox.	97,83	0,62	1,55	970	38

2. Belegung mit Oberflächenoxiden

2.1. Oxidation bei erhöhter Temperatur

Zumeist wurde die Oxidation im Temperaturbereich zwischen 400°C - 420°C durchgeführt, weil King (33) gefunden hatte, daß in diesem Bereich die Konzentration der sauren Oberflächenoxide ein Maximum durchläuft. Es wurden verschiedene apparative Anordnungen für die Durchführung dieser Reaktion benutzt. Eine Probe Eponit wurde in einem Simon- Müller- Ofen über Nacht auf 420°C erhitzt bis ein Abbrand von etwa 50 % eingetreten war. Andererseits wurden Proben im Rohrofen erhitzt, während ein Luft- oder Sauerstoffstrom darüber geleitet wurde, der mit Wasserdampf bei 25°C gesättigt war.

Mit diesen beiden Verfahren ergibt sich immer die Frage, in wiefern auch die untersten Schichten der Probe die gleiche Behandlung erfahren haben wie die an der Oberfläche der Kohlenstoffschüttung im Schiffchen liegende Teilchen. Deshalb wurden weitere Oxidationsversuche durchgeführt in einer vertikalen Anordnung des Ofens und des Reaktionsrohres, welches einseitig geschlossen war. Ein Quarzrohr reichte von oben in das mit Kohlenstoff in der Heizzone gefüllte Quarzrohr und lieferte einen sanften, genau regulierten Strom von Sauerstoff oder Luft, die mit Wasserdampf gesättigt waren. Die Kohlenstoffteilchen wurden dadurch leicht aufgewirbelt und schwammen praktisch auf einem Sauerstoffpolster. Dieses Wirbelschicht- oder Fließbettverfahren führt zu einer weitaus besseren gleichmäßigen Durchmischung der Teilchen und bringt einen innigeren Kontakt mit dem Oxidationsmittel. Bei sehr reaktiven Proben muß jedoch bei der Oxidation mit Sauerstoff in diesem Falle darauf geachtet werden, daß nicht der Entzündungspunkt überschritten wird, und dadurch eine viel höhere Teilchentemperatur an der Oberfläche erreicht wird, die

die Ergebnisse sehr verfälschen könnte. In solchen Fällen ist die Oxidation mit Luft oder noch weiter verdünnten Sauerstoff/ Stickstoffgemischen vorzuziehen. Um eine Nachoxidation während des Abkühlvorganges auszuschließen wurde einerseits versucht, das Oxidationsgas durch CO_2 oder Stickstoff zu ersetzen; andererseits wurden die Proben innerhalb weniger Sekunden von der Oxidationstemperatur abgekühlt auf Raumtemperatur, indem sie durch Auskippen auf einen vorgekühlten Teller abgeschreckt wurden.

In einer Erweiterung dieses Verfahrens wurde ein spezieller Reaktor gebaut, der es ermöglichte den Zustand der Oberfläche während der Reaktion durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff "einzufrieren". Diese Apparatur wird in Kap.C.5.beschrieben.

2.2. Oxidation mit gelösten Oxidationsmitteln

Schließlich wurde noch eine Probe von Eponit bei Raumtemperatur mit Peroxodisulfatlösung oxidiert. Dazu wurde der Kohlenstoff mit einer 30%-igen $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (80 ml je g C) 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach abfiltriert und mit 2n NaOH mehrmals gewaschen (gelber Extrakt). Nach Rücksäuern mit konzentrierter HCl und 2n HCl wurde einen Monat lang mit öfters gewechseltem heißem Wasser extrahiert.

Die Oxidation mit starken Oxidationsmitteln in wäßriger Lösung führt neben der Belegung der Probe mit Oberflächenoxiden zur Bildung kolloidaler Verbindungen von der Art der Huminsäuren. Wenn solche Produkte, die eine größere Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, entstehen können, muß die Reaktion einen komplizierteren Weg nehmen. Man kann schließen, daß an der zugänglichen Oberfläche der Substanz Strukturen von der Ausdehnung einiger anellierter Benzol-

ringe vorliegen, die nur durch wenige Bindungen (zum Teil vielleicht auch O-Brücken) an das Grundgerüst gebunden sind. Denkt man an die Ausgangssubstanzen bei der Aktivkohleherstellung (Lignin und Zellulose), so erscheint eine derartige Annahme gerechtfertigt. Der Angriff des Peroxodisulfats (wie auch des Ozons) löst bevorzugt diese Strukturen vom Festkörper ab. Prinzipiell mag dies auch bei ca. 400°C der Fall sein; doch das abgetrennte "Molekül" verbrennt dann sofort weiter zu CO bzw. CO₂ und wird deshalb nicht beobachtet. Bei der Oxidation mit KMnO₄-Lösung (34) werden aromatische Ringe, die Elektronen spendende Gruppen tragen, von MnO₄⁻ zerbrochen; z.B. werden Phenole und Aniline sehr schnell zu CO₂ oxidiert, während Xylol, Toluol, Benzol in dieser Reihenfolge an Stabilität zunehmen. Elektronenziehende Gruppen haben eine schützende Wirkung. Deshalb bleiben letztlich oft Ringe mit mehreren Carboxylgruppen bestehen. Prinzipiell erscheinen diese Erfahrungen an kleinen Molekülen auch auf Kohlenstoff-Festkörper Übertragbar.

In wässriger Suspension verbleiben die kolloiden Strukturen an der Oberfläche adsorbiert. Wegen ihrer sauren Eigenschaften müssen sie unbedingt entfernt werden. Durch mehrmalige Behandlung mit NaOH werden sie gelöst, da die anionischen Teilchen leichter solvatisiert werden.

3. Bestimmung saurer Gruppen

Die zu untersuchenden Proben wurden vor dem Baseneintausch über Nacht (ca. 14 Stunden) im Hochvakuum (besser als 10^{-4} Torr) entgast. Die Temperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, 100°C . Jeweils etwa 500 mg wurden an der Luft in Schüttelgefäße aus Glas oder Polyäthylen rasch eingewogen und mit 50,0 ml der eingestellten Base versetzt. Die Schütteldauer betrug wiederum ca. 14 Stunden. Der Verbrauch der Base durch den Kohlenstoff wurde anschließend durch potentiometrische Titration mit Hilfe einer automatischen Bürette der Firma Radiometer bestimmt. Dabei wurde meist auch die Titrationskurve aufgenommen, standen nur geringere Kohlenstoffmengen zur Verfügung, so wurde die Einwaage und die Basenmenge entsprechend reduziert und der Verbrauch durch eine Mikrotitration gemessen. Es wurde dann eine Kolbenmikrobürette der Firma Ströhlein verwendet.

Bicarbonatlösung kann sich beim längeren Stehen unter CO_2 -Abgabe in Carbonat umwandeln. Deswegen wurde vor Basenzugabe der pH mit Phenolphthalein geprüft und bei Rotfärbung das Carbonat durch Zugabe einer geringen Menge Trockeneis wieder in Bicarbonat übergeführt. Bei Aufnahme der Titrationskurve konnte leicht am AnfangspH erkannt werden, ob die Bicarbonatlösung carbonatfrei war.

Über eine weitere mögliche Beeinträchtigung berichtet bereits Kuhn (32). Äthylatlösungen die längere Zeit mit Kohlenstoff und Sauerstoff in Berührung waren, färben sich gelb. Dieser Effekt wird in Kapitel C.3. genauer behandelt.

C. Ergebnisse der Oxidations- und Neutralisationsexperimente

1. Oxidierte Aktivkohlen

1.1. Eponit 31

Eine Charge von Eponit wurde unter Stickstoff bei 1250°C drei Stunden lang verkocht. Danach waren keine sauren Gruppen mehr an der Oberfläche vorhanden. Dieser Kohlenstoff wird fortan mit Eponit (Kurzform Ep) 31 bezeichnet.

Eponit 31 ox I:

Eponit 1250°C verk. wurde 13 h im Rohr-
ofen bei beschränktem Zutritt von feuch-
ter Luft auf 450°C erhitzt.

Eponit 31 ox II:

Eponit 1250°C verk. wurde 13 h im Rohr-
ofen im H₂O- gesättigtem Luftstrom auf
450°C erhitzt.

Eponit 31 (NH₄)₂S₂O₈-ox:

Eponit 1250°C verk. wurde mit einer
30 %-igen Lösung von Ammoniumperoxo-
disulfat (80 ml je g Kohlenstoff) 48 h
bei Raumtemperatur oxidiert. Entstan-
denes Kolloid wurde mit 2n NaOH (gelbe
Lösung!) ausgewaschen. Nach Rücksäuern
mit konz. HCl, dann 2n HCl wurde einen
Monat lang mit öfters gewechseltem
heißen Wasser extrahiert.

Nach Trocknen und Entgasen bei 100°C im Hochvakuum ergaben sich folgende Baseneintauschwerte.

Tab. 4

Baseneintauschwerte von Ep 31 nach verschiedener Oxidations-
behandlung (in $\mu\text{Val/g}$)

Präparat	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt	" CO_2 "
Ep 31 nicht ox	-----	kein Basenverbrauch	-----		150
Ep 31 ox. I	0	75	175	n.b.	125
Ep 31 ox. II	198	440	700	n.b.	200
Ep 31 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ox.	1610	2240	2740	3340	

An "Eponit 31" zeigte sich, daß der Aufbau der sauren Oberflächen-oxide vom Sauerstoffzutritt zur Probe, also vom O_2 - Partialdruck abhängt. Die am stärksten saure Gruppe I (NaHCO_3 - Verbrauch) wird bei "Ep 31 ox. I" nicht gebildet. Es scheint eine dichte Belegung der Oberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff (vgl. (56)) nötig zu sein, damit Carboxylgruppen oder andere durch Nachbargruppen stark aktivierte Hydroxylgruppen entstehen. Bei "Eponit 31 ox II" hat sich bereits annähernd das Verhältnis 1:2:3 für die Beträge der Basenneutralisation eingestellt. Die naßoxidierte Probe "Ep 31 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ox" weist erheblich mehr Carboxylgruppen I auf, als dem Verhältnis 2:3:4:5 entspräche. Die anderen Gruppen II, III und IV sind in etwa gleichen Konzentrationen von 500 - 600 $\mu\text{Val/g}$ vorhanden, sodaß hier eher ein Verhältnis von 3:1:1:1 für die einzelnen Gruppen in Betracht käme.

1.2. Eponit 32

Eine größere Menge Eponit wurde bei 1100°C unter N_2 im Muffelofen 8 h lang verkocht, wobei allerdings der Zutritt von Luft und damit eine geringe Aktivierung nicht völlig ausgeschlossen ist, da der benützte Ofen nicht gasdicht war, und der Stickstoffstrom nicht zu stark eingestellt werden konnte. Diese Charge erhielt die Bezeichnung Ep 32.

Eponit 32 ox.III: Eponit 1100°C verk. wurde bei 420°C im H_2O -gesättigtem O_2 -Strom 16 h lang im Rohrofen erhitzt. Danach wurde (bei 420°C) der Sauerstoff durch Kohlendioxid ersetzt und die Probe im Ofen binnen 5 h langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Probe wurde vor dem Baseneintausch bei 250°C im Hochvakuum über Nacht entgast.

Eponit 32 ox.IV: Eponit 1100°C wurde 18 h bei 420°C im feuchten O_2 -Strom im Rohrofen oxidiert. Anschließend wurde die Probe (ca. 5g) auf einem kalten trockenen Porzellanteller binnen max. 20 Sekunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eponit 32 ox.V: Eponit 1100°C verk. wurde im Simon-Müller-Ofen auf 200°C (2h), 300°C (1h) und 590°C - 600°C (1h) erhitzt im schwachen O_2 -Strom. Bei 590°C - 600°C liegt die Entflammungsgrenze, bei der einzelne Kohlenstoffteilchen unter hellen Aufblitzen verbrannten. Die Probe (16g) wurde dann unter N_2 bis auf 300°C abgekühlt und daraufhin in einer großen Porzellanschale schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt. Gewichtsverlust: $3,2\text{g} \pm 20\%$.

Eponit 32 ox. VI: Eponit 1100°C verk. wurde 14 h im Simon-Müller-Ofen bei 420°C bei beschränktem Luftzutritt (Deckel mit Loch) oxidiert, und unter denselben Bedingungen abgekühlt.

Abbrand 47 %.

Nach dem Entgasen (normalerweise bei 100°C) im Hochvakuum ergaben sich folgende Baseneintauschwerte:

Tab. 5

Baseneintauschwerte von Ep 32 nach verschiedener Oxidationsbehandlung (in $\mu\text{Val/g}$)

Präparat	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt	" CO_2 "
Ep 32 ox III	690	1380	1900	2545	470
Ep 32 ox IV	730	1300	1810	2390	505
Ep 32 ox V	114	370	630	990	120
Ep 32 ox VI	490	930	1430	1445	390
Ep 32 oxVI(entgast bei 420°C/3h)	510	950	1500	2030	490

Bildet man die Differenzen aufeinanderfolgender Neutralisationswerte, so erhält man folgende Verteilung der sauren Gruppen:

Tab. 6

Differenzen der Baseneintauschwerte (in $\mu\text{Val/g}$)

Präparat	I	II	III	IV	CO_2
Ep 32 ox III	690	690	520	645	470
Ep 32 ox IV	730	560	510	590	505
Ep 32 ox V	114	255	260	360	120
Ep 32 ox VI	490	440	500	15	390
Ep 32 ox VI (bei 420°C/3h entgast)	510	440	545	530	490

"Ep 32 ox III" und "Ep 32 ox IV" sind voll oxidierte Proben mit der zu erwartenden Gruppenverteilung. Hinsichtlich der absoluten Beträge für die einzelnen Gruppen scheint der Bereich zwischen 600 und 700 $\mu\text{Val/g}$ ein Grenzwert zu sein, der für genügend lange Reaktionszeiten und entsprechend hohen Abbrand (z.B. 50%) recht oft gefunden, aber selten überschritten wird.

"Ep 32 ox V", unter schärferen Bedingungen oxidiert, weist eine deutlich geringere Konzentration an sauren Gruppen auf. Die Carboxylgruppen mit 114 $\mu\text{Val/g}$ fallen zusätzlich ab gegen 360 $\mu\text{Val/g}$ für die Gruppe IV: bei 590 - 600°C sind Carboxylgruppen an der Kohlenstoffoberfläche relativ instabil.

"Ep 32 ox VI" weist nach Entgasen bei 100°C Werte für Gruppe I, II und III auf, die im Rahmen des Üblichen liegen. Gruppe IV fehlt völlig. Nach Entgasen bei 420°C wird die Gruppe IV in gleicher Konzentration wie die anderen gefunden. Es ist schwer vorstellbar, daß sie erst während des Entgasungsvorgangs im Hochvakuum an der Oberfläche gebildet wurde. Die anderen Gruppen wurden von dieser doch schon recht energischen thermischen Behandlung praktisch nicht beeinflusst.

Die sonst oft gegebene Erklärung für zu niedrige Äthylat- Neutralisation, das Vorliegen von Carbonsäureanhydriden (7), scheint hier nicht in Frage zu kommen, denn die Behandlung bei 420°C im Hochvakuum wäre eher geeignet, benachbarte Carboxylgruppen unter wasserabspaltung in Anhydride überzuführen, als Anhydride zu öffnen.

Vielmehr sollte, auch veranlaßt durch die genaue zahlenmäßige Übereinstimmung von NaOH- und NaOEt- Wert, die Möglichkeit betrachtet werden, daß die Carbonylgruppe selbst, mit der Äthylat ja zusätzlich reagieren sollte, zu eben dieser Reaktion nicht zur Verfügung steht. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß alle in Frage kommenden Carbonylgruppen sterisch so gehindert sind, daß der Äthylatrest nicht am Carbonyl-C fixiert werden kann. Eine eher denkbare Möglich-

keit ist, daß die Carbonylfunktion anderweitig gebunden ist. Unter Nachbargruppenbeteiligung nach folgendem Schema könnte die C=O-Gruppe selektiv blockiert werden (Halbacetal,- Ketal-Form), (61).

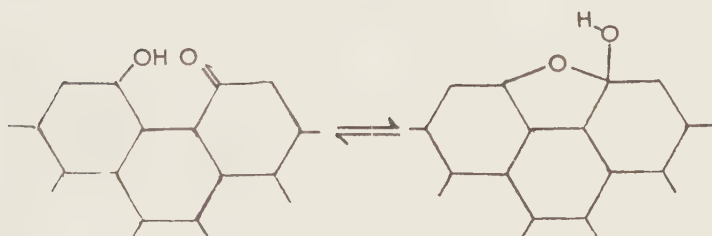


Abb. 9

Modell der Blockierung der Gruppe IV durch Nachbargruppen

Außerdem käme noch der interessante Fall der Peroxid- Brücke in Frage, die sich erst bei höherer Temperatur in die Di-Keto-Form umlenkt.

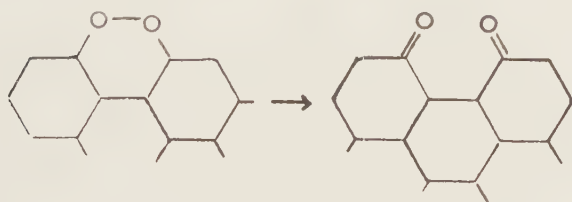


Abb. 10

Reaktionsmöglichkeit zyklischer Peroxide

Ein solches Peroxid bildet sich aus der entsprechenden Dihydroxy-
verbindung des Perylens bei Behandlung mit ZnCl_2 . Es reagiert nicht
mit HJ (62).

"Ep 32 ox VI" wurde sieben Tage lang bei 420°C entgast, wobei die
abgegebene Gasmenge mit einer Töplerpumpe gesammelt wurde. Die Pro-
be lag am Boden eines senkrecht stehenden Rohres, das zusätzlich
mit einem Tropftrichter versehen war. Nach dem Entgasen wurde direkt
 $n/20$ NaOH zugegeben, danach ein Rührmagnet, und die Mischung unter
Atmosphärendruck (Luft) mit einem Schliffstopfen verschlossen 14 h
gerührt. Die nachfolgende Neutralisation ergab einen NaOH- Verbrauch
von $1130 \mu\text{Val/g}$ (" CO_2 ": $294 \mu\text{Val/g}$).

Die Gasabgabe entspricht $380 \mu\text{Mol Gas/g}$.

Die Zusammensetzung wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht untersucht.
Ebenso konnte nur ein Neutralisationswert unter diesen Bedingungen
erhalten werden.

In einem weiteren Ansatz wurde "Ep 32 ox VI" 24 h bei 500°C im
Rohröfen unter Hochvakuum pyrolysiert. Nach Abkühlen wurde mit N_2
belüftet und der Kohlenstoff schnell an der Luft zum Baseneintausch
eingewogen.

Tab. 7

Veränderung der Baseneintauschwerte von Ep 32 ox VI beim
Entgasen im HV bei 500°C (in $\mu\text{Val/g}$).

Präparat	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt	" CO_2 "
Ep 32 ox VI	510	950	1500	2030	490
Ep 32 ox VI 500 HV	530	820	1170	1740	250

Präparat	I	II	III	IV	"CO ₂ "
Ep 32 ox VI	510	440	545	530	490
Ep 32 ox VI 500 HV	530	290	350	570	250
Differenz	+20	-150	-195	+40	-240

Eine einwöchige thermische Zersetzung bei der Bildungstemperatur von 420°C zeigt, daß die Oberflächenoxide auf "Ep 32 ox VI" ziemlich stabil sind. Die NaOH- Neutralisation sinkt um 370 μ Val/g (1500 - 1130), während 380 μ Mol Gas/g abgespalten werden. Da der NaOEt- Eintauschwert nicht bestimmt werden konnte, läßt sich die Gasabgabe nicht eindeutig zuordnen. Die Pyrolyse bei 500°C (24h) ergibt mit 1170 μ Val/g einen ähnlichen NaOH- Wert. Es zeigt sich, daß der Zerfall der sauren Oberflächenoxide auf die Gruppen II und III beschränkt bleibt, während I und IV sogar geringfügig zunehmen. Bereits Heck (7) beobachtete die häufig bestehende enge Beziehung zwischen Gruppe II und III, als auch zwischen I und IV während thermischer Zersetzungen.

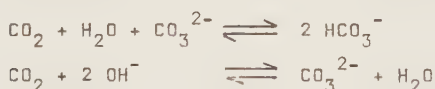
Die Gasabgabe bei 420°C im HV läßt sich also mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Zerfall der Gruppen II und III zurückführen.

2. CO₂-Effekt

2.1. Einfluß von CO₂ beim Baseneintausch

Bei der Bestimmung des Verbrauchs an n/20 NaOH (nach dem Schütteln mit Kohlenstoffproben) durch Titration mit n/20 HCl oder n/20 H₂SO₄ zeigt die Titrationskurve zwei Wendepunkte bei pH 8,5 und pH 5, was darauf schließen läßt, daß in der Lösung auch Carbonat anwesend ist. Blindproben von NaOH, die ebenso lang ohne Kohlenstoff geschüttelt wurden, liefern bei der Titration nur einen Wendepunkt bei pH 7,0.

Auch bei der Carbonat- Neutralisation erscheinen Effekte, die darauf hinweisen, daß außer den sauren Oberflächengruppen auch freies CO₂ mit der Base reagiert hat. In diesem Falle können folgende Reaktionen ablaufen:



Dadurch kann ein erhöhter Basenverbrauch vorgetäuscht werden.

Bei Aufnahme einer Titrationskurve oder Titration bis pH 4,5 läßt sich aber zwischen dem Baseneintausch durch funktionelle Gruppen und dem "CO₂- Effekt" unterscheiden.

Woher rührt dieser "CO₂- Effekt"? Als Fehlerquellen kommen ungenügendes Entgasen nach der Oxidation oder Adsorption von CO₂ aus der Luft beim Abwiegen in Frage. Vermeidet man aber jeden Zutritt von Luft oder CO₂ nach dem Entgasen durch Arbeiten unter Reinst-Argon (siehe Kap.3 Abb.16), so ist auch bei höheren Entgasungstemperaturen bis 500°C und nach langen Entgasungszeiten noch ein "CO₂- Effekt" festzustellen.

Ähnliche Beobachtungen wurden von Donnet et al. (66) auf physisorbiertes CO_2 zurückgeführt. Gegen diese Annahme spricht die häufig beobachtete erstaunlich stabile Bindung an die Oberfläche.

Puri et al. hingegen schrieben in einer früheren Veröffentlichung (67) alle mit NaOH neutralisierbaren Oberflächenoxide dem Vorliegen eines " CO_2 -Komplexes" zu, der sich wie eine Schicht von fest adsorbiertem Kohlendioxid verhält. Mittlerweile werden auch andere Gruppen von ihnen diskutiert (68).

2.2. Versuche zur Entfernung von " CO_2 " durch NaOH

Handelt es sich tatsächlich um physisorbiertes CO_2 , dann sollte es durch Behandlung mit NaOH völlig entfernt werden können. Eine basenkatalysierte Zersetzung von Carboxylgruppen, die auch in Frage käme, müßte die Zusammensetzung der sauren Oberflächenoxide verändern.

Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurden einige Gramm "Ep 32 ox VI" mit NaOH über Nacht geschüttelt, abfiltriert und anschließend 24 h mit einem großen Überschuß an gesättigter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt. Daraufhin wurde das Bicarbonat durch zweiwöchiges Extrahieren mit Wasser am Soxhlet wieder entfernt, die Probe über Nacht bei 100°C im HV entgast und der Baseneintausch mit NaHCO_3 , Na_2CO_3 und NaOH durchgeführt.

Tab. 8

(μ Val/g)	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	"CO ₂ "
Ep 32 ox VI	513	954	1500	489
nach NaOH- Behandlung	500	985	1275	260
Differenz	-13	+31	-225	-229

Ebenso wurden "Ep 1, verk. O₂ ox" und Ep akt. verk. O₂ ox", zwei oxidierte Eponitproben aus früheren Arbeiten von Heck, mit 2n NaOH 40 h geschüttelt, anschließend mit 2n HCl (Überschuß) über Nacht geschüttelt und mit Wasser chloridfrei gewaschen.

Tab. 9

(μ Val/g)	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt	"CO ₂ "
Ep 1 akt verk O ₂ ox	343	735	1082	1524	170
nach NaOH- Behandlung	320	796	1124	1448	100
Differenz	-23	+61	+42	-76	-70

	I	II	III	IV	"CO ₂ "
Differenz	-23	+84	-19	-57	-70

(μ Val/g)	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt	"CO ₂ "
Ep 1 verk O ₂ ox	628	1054	1608	2126	155
nach NaOH- Behandlung	510	1160	1540	1990	103
Differenz	-118	+104	-68	-146	-55

	I	II	III	IV	"CO ₂ "
Differenz	-118	+222	-172	-78	-55

2.3. Diskussion der Ergebnisse

Bei "Ep 32 ox VI" resultierte nach Wiederansäuern eine Abnahme der Gruppe III um 225 μ Val/g, während Gruppe I und II unverändert waren.

Die Abnahme der Gruppe III ist zahlenmäßig gleich der Verminderung des CO_2 - Effekts.

Bei "Ep 1 akt.verk. O_2 ox" und "Ep 1 verk. O_2 ox" sind die Zusammenhänge komplizierter.

Auffallend ist die Zunahme der Gruppe II bei allen Proben. Während bei "Ep 1 akt.verk. O_2 ox" die Gruppe III praktisch konstant bleibt, ist bei der nicht aktivierten Probe hier die größte Abnahme zu verzeichnen. Demgegenüber tritt die Veränderung der " CO_2 - Werte" deutlich zurück. In keinem Fall gelang es, durch mehrstündiges Schüttein mit NaOH die Menge des beim Basenaustausch mit n/20 NaOH gebildeten Carbonats auf Null zu reduzieren. Mit der konzentrierteren 2n Lauge sollte doch mindestens ebensoviel " CO_2 " herauslösbar sein wie mit n/20 NaOH. Das erlaubt nur den Schluß, daß entweder der gefundene " CO_2 - Wert" nur einen Teil des gesamten gebundenen Kohlendioxids ausmacht: eben jenen, der bei einmaliger Reaktion in Carbonat umgewandelt werden kann; oder aber, daß sich zwischen den Versuchen wieder ein Teil des " CO_2 - Werts" regenerieren kann. Letzteres war aber nicht möglich durch Adsorption von CO_2 aus der Luft, weil dazu die Zeiten zu kurz waren und der Partialdruck des CO_2 in der Luft (Gehalt ca. 0,1%) einfach zu niedrig ist.

2.4. Vorschläge für den Autoxidationsmechanismus von Kohlenstoff

Als Alternative käme die Chemisorption von Luftsauerstoff in Frage, wie sie ja in saurem Milieu (auch schon bei Gegenwart von Wasser) beobachtet wurde (19). Dabei wird auch H_2O_2 gebildet, das weitere Oxidationsreaktionen einleiten kann.

Auch in basischem Medium laufen an verschiedenen aromatischen Verbindungen Autoxidationen ab, wie z.B.

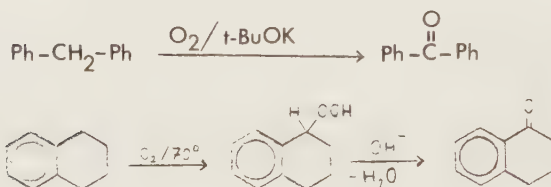


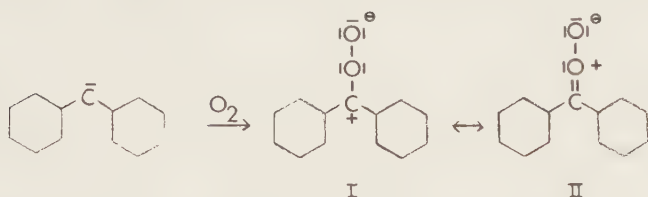
Abb. 11

In Lösungsmitteln relativ niedriger Acidität stellt sich für den Elektronenübertritt von gelösten Aromatenmolekülen M auf Sauerstoff ein Gleichgewicht ein



In Solventien höherer Acidität, wie z.B. wasserfreier HF, dissoziiert der Komplex und liefert H_2O_2 und 2 M^+ und 2 F^- .

Arylcarbene reagieren ebenfalls mit Sauerstoff (73).



An ausgedehnteren aromatischen Strukturen, an denen die positive Ladung besser über das ganze π -System verteilt werden kann, dürfte Formel I die Verhältnisse besser beschreiben.

Bei Kohlenstoffen, die maximal auf 1300°C erhitzt wurden, wird die Bandlücke zwischen Valenzband (π -Band) und Leitfähigkeitsband (π^* -Band) sehr klein; nach Graphitierung überlappen die Bänder geringfügig (85). Durch die so bewirkte Delokalisierung von Elektronen und Defektelektronen wird ein Elektronen-Übergang zu adsorbiertem O_2 unter Bildung von O_2^- erleichtert.

Bei der Sorption von Sauerstoff an poröse Kohlenstoffe wird der Sättigungswert bestimmt durch die Verfügbarkeit von Leitfähigkeits-elektronen (74). O_2 wird zuerst als O_2^- adsorbiert und reagiert erst anschließend weiter.

Die Abhängigkeit der Thermokraft von Graphit vom Ausmaß der Sauerstoffchemisorption (75) macht einen derartigen Mechanismus ebenfalls wahrscheinlich.

Auch aus ESR-Messungen während der reversiblen Adsorption von O_2 an Saran-Aktivkohle bei 0°C ergaben sich Hinweise auf einen Zwei-Stufen-Prozeß der Adsorption (76).

Bei Desorptionsmessungen bei temperaturprogrammierter Pyrolyse im Hochvakuum (Foord (28) und eigene Arbeiten (Kap. D.)) zeigte sich, daß Sauerstoff, der bei 25°C an Kohlenstoff adsorbiert wurde, durch

gründliches Entgasen bei derselben Temperatur nicht völlig entfernt und erst bei höherer Temperatur wieder abgegeben wurde.

Weitere Hinweise auf das Vorliegen des O_2^- - Ions aufgrund von katalytischen Eigenschaften des Kohlenstoffs bei Oxidationen mit Sauerstoff werden in Kap. 3 näher beschrieben.

Zwei O_2^- -Ionen können miteinander reagieren unter Disproportionierung zum Peroxidion O_2^{2-} und Singulett- Sauerstoff 1O_2 andererseits (78)

Singulett- Sauerstoff kann mit geeigneten Doppelbindungssystemen Cycloadditionen ausführen (77, 79).

Das Formelschema in Abb. 12 gibt einen möglichen Reaktionsweg für die Oxidation von Kohlenstoff an der (111)- Oberfläche wieder und erklärt auch die Bildung von H_2O_2 einleuchtend.

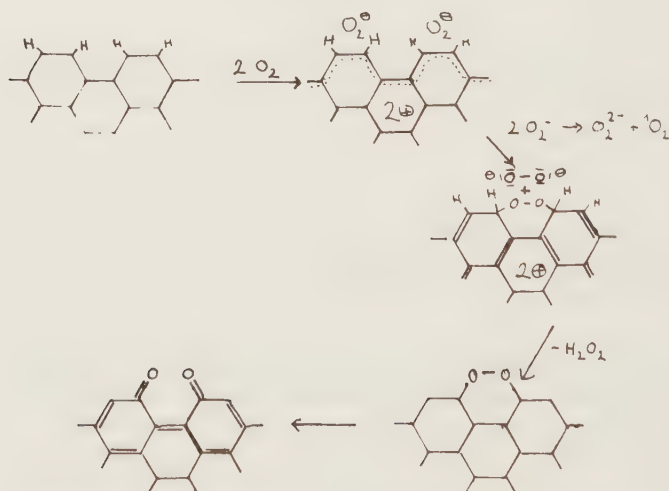
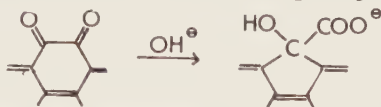


Abb. 12

Autoxidation von Kohlenstoff mit O_2 an der (111)- Oberfläche

Im weiteren Verlauf dieser Reaktion können ebenso Diketone entstehen, die mit OH^- in einer Benzilsäureumlagerung saure Gruppen bilden,



die verhältnismäßig leicht CO_2 abspalten.

Sappok (80) hatte gefunden, daß ausgeheizter Diamant mit Sauerstoff schon bei Raumtemperatur eine kleine Menge CO_2 entwickelt.

Um zu prüfen, ob auch am schwarzen Kohlenstoff nach dem Ausheizen ähnliche Reaktivität auftritt, wurde "Ep 32, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ " bei 600°C , 900°C und 1100°C auf 10^{-5} Torr entgast, und unter Hochvakuum auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Probe unter Sauerstoff (gereinigt durch Durchleiten durch flüssigen Sauerstoff bei -183°C) von ca. 760 Torr über Nacht (ca. 14 Stunden) bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Zur Untersuchung, ob danach CO_2 im Gasraum über dem Kohlenstoff enthalten war, wurde das Gas durch einen leichten Stickstoffstrom in ein Kohlenstoff- Mikroanalyse- Gerät der Firma SCHOEPS geleitet, daß normalerweise für Stahlanalysen (Substanzen mit C- Gehalten bis 1 %) verwendet wird. In diesem Gerät wird CO_2 in $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ - Lösung absorbiert und die entstandene Perchlorsäure coulometrisch neutralisiert.

Die bei 600°C und 900°C entgasten Proben gaben 0,75 bzw. 0,80 $\mu\text{Mol CO}_2/\text{g}$ ab, wobei der Blindwert bei einer 30- minütigen Versuchsdauer zwischen 0,5 und 1,0 $\mu\text{Mol CO}_2/\text{g}$ liegt. Die bei 1100°C entgaste Probe lieferte 6,0 $\mu\text{Mol CO}_2/\text{g}$; durch Erhöhung der Probentemperatur auf 200°C während des Spülens mit N_2 trat praktisch kein weiteres CO_2 auf.

Die bei 900°C entgaste und dann mit O₂ behandelte Probe wurde mit n/20 NaOH geschüttelt und der Basenverbrauch bestimmt. Es wurden 240 µVal/g saure Gruppen (ohne Carbonyle) und ein "CO₂-Wert" von 150 µVal/g gefunden.

Da Eponit ein stark poröses Präparat ist, wurde entstandenes CO₂ fest adsorbiert, und konnte demnach nicht im Gasraum über der Probe nachgewiesen werden.

2.5. Möglichkeiten der Chemisorption von CO₂

Bei Präparaten, die bei höherer Temperatur oxidiert und anschließend in flüssigem N₂ abgeschreckt worden waren (Kap. C.5.), traten "CO₂-Werte" nur bis zur Oxidationstemperatur von 500°C auf:

Tab. 10

Gehalt an "CO₂-Komplex" bei abgeschreckten Präparaten (µVal/g)

Präparat	"CO ₂ -Komplex" (µVal/g)
Spheron 6, 400 Luft (w)	190
ZK 21, 400 Luft (w)	100
ZK 21, 500 Luft (w)	60
ZK 24, 500 Luft (w)	55
ZK 21, 500 Luft (tr)	50
ZK 21, 600 Luft (tr)	20
ZK 24, 600 (w)	20
ZK 21, 700 (w)	20
ZK 21, 700 (tr)	20

Man kann wohl annehmen, daß der " CO_2^- Wert" hervorgerufen wird durch CO_2 , das während der Reaktion mit O_2 entsteht, sich aber bei Beendigung der Reaktion noch innerhalb des Porensystems des Kohlenstoffs befindet. Da dieses CO_2 sich später durch Entgasen im Vakuum ziemlich schwer entfernen läßt, muß es chemisorbiert werden, sei es während des Abkühlens oder schon unter Reaktionsbedingungen.

Als mögliche Spezies, in der das CO_2 weitgehend seine Eigenart behält, aber fest gebunden wird, käme $\cdot\text{CO}_2^-$, ein Radikalanion in Frage, das durch Elektronenübertragung vom Festkörper auf das CO_2 entsteht.

Das $\cdot\text{CO}_2^-$ -Ion läßt sich aufgrund seiner ESR-Messungen charakterisieren (81). Es entsteht z.B. durch Adsorption von CO_2 an violettem UV-bestrahltem Magnesiumoxid (82). Bei der Darstellung von Arynen ist es mit großer Wahrscheinlichkeit ein Zwischenprodukt (Abb. 13):

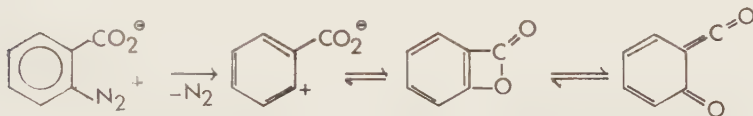


Abb. 13

CO_2^- als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Dehydrobenzol

Carbene reagieren mit CO_2 unter Bildung von α -Lactonen als Zwischenstufe (83). Dabei dürfte der Reaktionsmechanismus ein $\cdot\text{CO}_2^-$ -Ion enthalten:

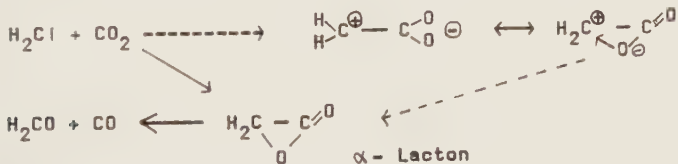


Abb. 14

Reaktionsweise von Carbenen mit CO_2

An Arylcarbenen sollte die Ylid- Zwischenstufe stabiler sein, weil mehr Möglichkeiten zur Delokalisierung der positiven Ladung gegeben sind.

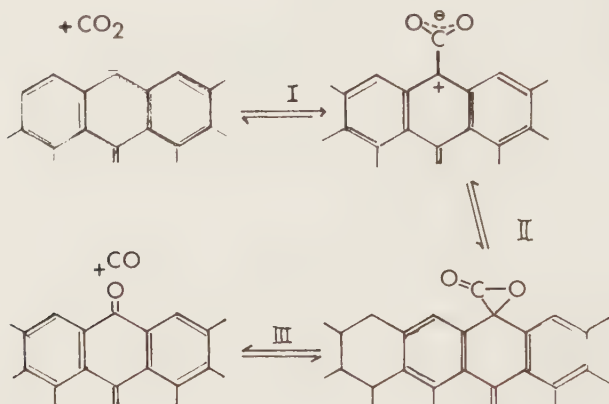


Abb. 15

Vorgeschlagener Mechanismus der Reaktion von CO_2 mit der Kohlenstoffoberfläche

In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, daß Franke et al. (84) während der Reaktion von C mit CO_2 die Existenz eines Donor-Akzeptor-Komplexes annehmen, wobei der Rand der Kohlenstoffschichten als Donor, das CO_2 als Akzeptor wirkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Elektronenkonzentration an der Oberfläche entscheidend beeinflusst.

Auf der Grundlage dieser Erwägungen erscheint es verständlich, daß oberhalb 500°C kein " CO_2 -Komplex" mehr gefunden wurde,; da ja sein Zerfall in CO und Carbonylgruppe bei höheren Temperaturen viel schneller verläuft und seine Konzentration, als auch die des CO_2 herabgesetzt ist.

Die oft beobachtete Hemmung der Reaktion von CO_2 mit C durch anwesendes CO (108), als auch die von Tonge (92) beschriebene Möglichkeit, Oberflächenoxide durch CO von der Oberfläche zu entfernen, finden in der Rückreaktion von III (Abb. 15) ihre Erklärung.

3. Oxidation von Äthylat- Lösungen beim Baseneintausch

Lösungen von Natriumäthylat in Äthanol (n/10) zeigen auch nach längerem Stehen unter Luftzutritt keine Verfärbung. Nachdem sie ca. 14 h (Über Nacht) mit oxidierten Kohlenstoffproben geschüttelt wurden, sind sie, abhängig von der Art des Kohlenstoffs, schwach gelb bis orange oder dunkelrot gefärbt. Dieser Effekt kann sicher vermieden werden, wenn die Kohlenstoffproben nach dem Entgasen nicht mehr mit Sauerstoff oder Luft in Berührung kommen. Zu diesem Zweck wurde ein Zusatzteil zur Entgasungsapparatur gebaut (siehe Abb. 16).

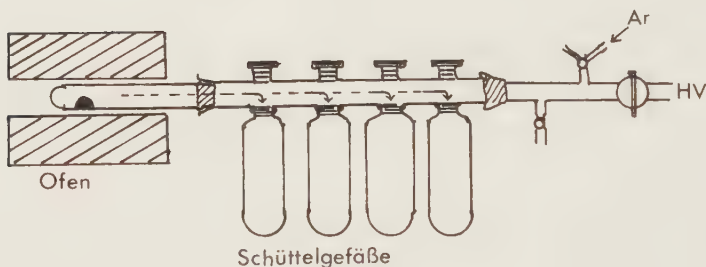


Abb. 16

Zusatzteil zur Entgasungs-Apparatur

Damit konnten die Proben unter Reinst- Argon abgefüllt und mit Base versetzt werden. Die Bestimmung der eingewogenen Kohlenstoffmenge gestaltete sich recht umständlich, sodaß dieses Verfahren nur in

in Sonderfällen herangezogen wurde. Es zeigte sich auch, daß der Äthylateintausch an Luft oder unter Argon bei den verwendeten Schüttelzeiten von 14 Stunden praktisch gleich war.

Um zu prüfen, ob die Gelbfärbung der Äthylatlösungen nicht auch allein durch Oberflächenoxide bewirkt wurde, wurden einzelne Proben unter Argon längere Zeit stehen gelassen. Selbst nach einem Jahr war die Äthylatlösung noch farblos. Nach einminütigem Durchleiten von Luft jedoch färbten sich diese Lösungen innerhalb einiger Tage gelb. Die Reaktion ist also an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden.

Andererseits zeigten verschiedene Kohlenstoffproben gegenüber Äthylat eine durchaus voneinander abweichende Reaktivität. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche der Kohlenstoff- Präparate und gleicher Reaktionszeit waren einzelne Lösungen kaum zitronengelb gefärbt, andere hingegen über tiefgelb, orange bis hin zu nahezu undurchsichtigem Tiefdunkelrot. Das Ultravioletspektrum zeigt eine sehr breite Bande, deren langwellige Flanke verschieden weit ins sichtbare Licht reicht und dadurch die Farbunterschiede bewirkt. Allen Lösungen gemeinsam ist eine Schulter bei 363 nm.

Bei Messungen an verschieden verdünnten Lösungen in Äthanol wurde festgestellt, daß die Extinktion der Lösungen nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht. Somit konnten keine direkten Konzentrations- Vergleiche der färbenden Spezies durchgeführt werden. Rein qualitativ wurden die Substanzen mit einer Skala von 1- 10 nach steigender Farbtiefe bewertet.

Tab. 11

Relative Verfärbung der NaOEt- Lösungen durch verschiedene Präparate

relative Färbung	Substanz (mit Behandlungsart)	Äthylatwert (μ Val/g)
1	Ep 1 verk. O_2 ox 500 HV	2140
1	Ep 1100, $(NH_4)_2S_2O_8$ ox, 600 HV	1000
2	ZK 21, 700 0 (tr)	45
2	ZK 21, 700 0 (w)	58
3	Ep 1 verk. O_2 ox 400 HV	2250
3	Ep 1100, $(NH_4)_2S_2O_8$ ox, 450 HV	1490
3	Ep 1 akt.verk. O_2 ox 400 HV	1500
4	Ep 1 akt.verk. O_2 ox 500 HV	1120
4	Ep 1 akt.verk. O_2 ox 300 HV	1100
4	ZK 24, 400 0 O_2	300
5	Spheron 6, orig. 100 HV	260
5	Spheron 6, orig. 300 HV	150
5	Ep 1100, $(NH_4)_2S_2O_8$ ox, 300 HV	2000
5 - 6	Carbolac 500 HV	1950
6	ZK 21, 500 0 (w)	500
6	ZK 24, 600 0 (Luft)	63
6	Carbolac 400 HV	2360
7	Ep 1100, $(NH_4)_2S_2O_8$ ox, 100 HV	2870
7	Spheron 6, 400 0 ox (w)	2330
7	Carbolac 300 HV	2380
8	Spheron 6, 420 0 ox Rohröfen 500 HV	2220
8	ZK 21, 420 ox Rohröfen 100 HV	
	300 HV	
	400 HV	790-880
	500 HV	
8	ZK 21, 500 (tr)	89
9	ZK 21, 400 (w)	320
10	ZK 24, 500 (Luft)	240

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, handelt es sich bei den nur schwach gefärbten Lösungen um solche, die mit Kohlenstoffen geschüttelt wurden, die bei verhältnismäßig hohen Temperaturen entgast waren. Besonders deutlich zeigen sich die Unterschiede an der Probe des naß oxidierten Eponits, der bei 100°C, 300°C, 450°C und 600°C im Hochvakuum entgast worden war.

Tab. 12

Extinktion in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur

Ep.1100, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ox	Einwaage (mg)	Extinktion (λ=363 nm)
100°C HV	240	0,63
300°C HV	370	0,33
450°C HV	305	0,22
600°C HV	500	0,16

Tab. 13

Vorliegende saure Oberflächenoxide in den mit Äthylat behandelten Proben (μVal):

Ep.1100, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ox	I	II	III	IV	Σ
100°C HV	270	140	160	120	690
300°C HV	270	185	230	50	735
450°C HV	100	120	170	60	450
600°C HV	70	140	205	80	500

Durch die erhöhte Einwaage wurde der Zerfall der sauren Oberflächenoxide bei 300°C, 450°C und 600°C zum Teil überkompensiert. Die Färbung aber nimmt bis 300°C bereits stark ab.

Es läßt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Anzahl der

sauren Gruppen auf dem jeweiligen Kohlenstoff und der Reaktivität gegenüber Äthylat angeben. Deutlich wird aber, daß die Aktivität durch die Gegenwart von Oberflächenoxiden beeinflusst wird.

Bei der Untersuchung der gefärbten Lösungen konnte durch fuchsin-schwefelige Säure die Gegenwart von Aldehyden nachgewiesen werden.

Durch Umsetzung mit 2.4.-Dinitrophenylhydrazin und Dünnschichtchromatographie der gebildeten Dinitrophenylhydrazone wurden mindestens sechs verschiedene Carbonyl- Verbindungen nachgewiesen, darunter Acetaldehyd und Glyoxal.

10 ml der geschüttelten Lösung wurden mit 2 ml konz. HCl versetzt, und dann eine Lösung, die 25 ml 2n HCl und 125 mg 2.4.-Dinitrophenylhydrazin enthielt, hinzugegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Auf Kieselgelplatten (Merck DC Alufolie 60 F 254 und 60 254) wurden mit einem Laufmittel aus 170 Teilen Benzol, 25 Teilen Petroläther und 5 Teilen Essigsäure die verschiedenen Dinitrophenylhydrazone dünn-schicht-chromatographisch getrennt.^{*)}

R. Müller (86) bestrahlte Suspensionen von TiO_2 in äthanolischen Äthylat- Lösungen und fand durch Dünnschicht- Chromatographie genau die gleiche Produktverteilung wie in mit Kohlenstoff geschüttelten Äthylat- Lösungen. Durch vergleichende Experimente mit elektrochemisch erzeugten O_2^- - Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln, z.B. Acetonitril und DMF, konnte Müller beweisen, daß photochemische Oxidationen an der TiO_2 - Oberfläche auch durch O_2^- - Ionen hervorgerufen werden.

^{*)} Herrn Dipl.Chem. R. Müller danke ich für die Durchführung dieser Nachweise.

Bei Bestrahlung von TiO_2 mit Licht mit Wellenlängen unter 380 nm werden Elektronen vom Valenzband (O 2p) ins Leitfähigkeitsband (Ti 3d) angehoben. Bei Gegenwart reduzierender Substanzen färbt sich das TiO_2 blau (Ti^{3+} oder Elektronen auf O- Leerstellen). An Luft wird ein promoviertes Elektron bevorzugt auf Sauerstoff übertragen, wobei sich das Superoxidion O_2^- bildet, das eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen einzuleiten vermag.

Bei Kohlenstoff bedarf es nicht der Belichtung. Wie in Kapitel C 2.4. dargelegt wurde, kann sich O_2^- durch Elektronenübergang von den Kohlenstoffschichten auf physisorbierten Sauerstoff bilden.

4. Baseneintausch nach Entgasung bei höherer Temperatur

Wie sich die Verteilung der einzelnen sauren Gruppen bei Entgasung bei höheren Temperaturen ändert, war Gegenstand der folgenden Untersuchungen. Dabei zeigte sich häufig, daß deutliche Verschiebungen zwischen den einzelnen Gruppen möglich sind. Bis 500°C sind diese Umlagerungen von **größerem** Einfluß als die eigentliche Zersetzung.

Die Menge und Zusammensetzung der abgegebenen Gase konnte in diesen Versuchen leider nicht gemessen werden. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen abgespaltenem CO oder CO_2 , und der Konzentrationsänderung der sauren Gruppen kann auch nicht immer erwartet werden, weil alle untersuchten Proben einen großen Vorrat an neutralem, nicht erfaßbarem Sauerstoffbesitzen, der jedoch nach erfolgter Umlagerung oder Zersetzung, an den Reaktionen mit den einzelnen Basen teilnehmen kann. Eine generelle Regel für die Art der zu erwartenden Umsetzung während der thermischen Behandlung im Hochvakuum läßt sich nicht angeben. Zu vielfältig sind die Möglichkeiten, deren einige nun im Detail behandelt werden sollen.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der einzelnen funktionellen Gruppen wurden ausgewählte Proben oxidiert Kohlenstoffe, nachdem die Konzentration ihrer sauren Oberflächenoxide bestimmt war, bei höheren Temperaturen im Hochvakuum entgast, und anschließend erneut die Baseneintauschwerte gemessen.

ZK 21 akt.verk.

420° ox O_2 -Rohröfen:

Diese Zuckerkohle war von H.J. Kuhn (32)

im CO_2 - Strom bei 950°C aktiviert und unter N_2 bei 1100°C verkocht worden. Im feuchten O_2 - Strom wurde sie im Rohröfen 14h lang bei 420°C oxidiert. Die Abkühlung erfolgte in wenigen Minuten an Luft.

Abbrand 14%. Spez.Oberfläche: $620 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Probe wurde im Hochvakuum über Nacht bei 100°C, 300°C, 400°C und 500°C entgast, anschließend mit Stickstoff belüftet und zur Neutralisationsanalyse rasch eingewogen.

Tab. 14

Baseneintausch von ZK 21 akt verk, 420°C ox O₂ nach Entgasen bei höheren Temperaturen (in μ Val/g)

Entgasungstemperatur	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt
100°C	590	570	920	800
300°C	540	640	900	840
400°C	410	580	890	880
500°C	340	620	890	790

Es ergibt sich folgende Verteilung der sauren Gruppen (in μ Val/g)

Tab. 15

Verteilung der sauren Gruppen

	I	II	III	IV
100°C HV	590	0	330	-120
300°C HV	540	100	260	-60
Differenz	-50	+100	-70	+60
400°C HV	410	170	310	-10
Differenz zu 300°C	-130	+70	+50	+50
Differenz insgesamt	-180	+170	-20	+110
500°C HV	340	280	270	-100
Differenz zu 400°C	-70	+110	-40	-90
Differenz insgesamt	-250	+280	-60	+20

Bei 420°C mit O₂ oxidierte Zuckerkohle ZK 21 besaß, nach Entgasen bei 100°C, überhaupt keine funktionellen Gruppen II, die nicht mit Bicarbonat, wohl aber mit Sodalösung neutralisiert werden. Dafür ist die stärker saure Gruppe I überproportional ausgebildet. Mit steigender Temperatur werden immer mehr Gruppen der Acidität II gebildet, weitgehend auf Kosten der Gruppe I, die bis 500°C auf eine "normale", den anderen Gruppen vergleichbare Konzentration abgesunken ist. Zum Teil wird zum Aufbau der Gruppe II auch die Gruppe III (Phenole) verbraucht. Der Äthylateintausch liegt etwas unter dem Verbrauch von NaOH. Bei nicht vollständig durchoxidierten Proben wird diese Erscheinung öfters gefunden und dem Vorliegen von Carbonsäureanhydriden (7) zugeschrieben, die von äthanolischen Äthylatlösungen in Salz und Ester aufgespalten werden, und dann nur den halben Neutralisationswert besitzen (siehe S. 17)

Einer teilweisen Erhöhung des Äthylatwertes bei 300°C und 400°C, die mit der Umlagerung von Anhydriden zu weniger aciden Lactonen, und dabei erfolgreicher Bildung freier Carboxylgruppen erklärt werden könnte, folgt bei 500°C die Rückkehr auf etwa den alten Wert 100 µVal/g unter dem NaOH- Eintausch.

Dies aber würde, führt man die Interpretation nach diesen Vorstellungen weiter, bedeuten, daß, bei unveränderter Konzentration an Carbonylgruppen, die Anzahl der Anhydridgruppen nicht abgenommen hat, also nur freie Carboxylgruppen zu Lactonen umgelagert wurden, die auch mit Äthylat eintauschen, oder aber, daß aus Anhydridgruppen freie Carboxylgruppen und nicht von Äthylat (aber von Na₂CO₃ und NaOH) neutralisierbare Lactone (Lactole) entstanden sind.

Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei dem noch nicht oxidiertem Ruß Spheron 6 zu liegen.

Spheron 6, extrahiert: Dieser Ruß wurde, zunächst ohne oxidative Behandlung, bei 100°C und 300°C entgast und danach der Baseneintauschwert bestimmt (in µVal/g)

Tab. 16

Verteilung der sauren Gruppen auf Spheron 6, extrahiert

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV
100°C	133	0	44	83
300°C	69	36	47	0

Bei überproportional verteilter Gruppe I fehlt die Gruppe II völlig. Bei 300°C verschwindet fast die Hälfte der Gruppe I, und Gruppe IV vollständig. Dafür ist Gruppe II nun vorhanden. Die Gruppe III wird praktisch nicht verändert.

Spheron 6, 420°C O₂-ox
Rohröfen:

Die Oxidation von "Spheron 6, extrahiert", mit feuchtem Sauerstoff während 15 h bei 420°C im Rohröfen führte zu einem Abbrand von 37 %.

Die Proben wurden bei 100°C, 300°C, 400°C und 500°C im Hochvakuum über Nacht entgast.

Tab. 17

Verteilung der sauren Gruppen von "Spheron 6, 420°C O₂-ox" nach Entgasen bei höherer Temperatur (in µVal/g)

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV	Σ
100°C	650	490	550	670	2360
300°C	690	400	590	630	2310
Differenz	+40	-90	+40	-40	-50
400°C	880	360	550	720	2510
Differenz zu 300°C	+190	-40	-40	+90	+200
Differenz insgesamt	+230	-130	+0	+50	+150
500°C	710	340	530	720	2300
Differenz zu 400°C	-170	-20	-20	+0	-190
Differenz insgesamt	+60	-150	-20	+50	-60

Oxidierter "Spheron 6" zeigt entgegengesetztes Verhalten. Bis 400°C nimmt praktisch nur die Gruppe II ab, Gruppe I, und etwas weniger deutlich, Gruppe IV nehmen zu. Gruppe III ist weitgehend unbeteiligt und verändert sich kaum. Die Zunahme von I ist größer als die Abnahme von II; es müssen bisher neutrale Gruppen an Acidität gewonnen haben.

Bei 500°C zerfällt ein Teil der Gruppe I. Weitere Umlagerungen finden dabei nicht statt.

E 1 verk. ox O₂: Diese Eponitprobe wurde von Heck (7) vorbehandelt und oxidiert.

Tab. 18

Verteilung der sauren Gruppen bei E 1 verk. O₂ ox nach Entgasen bei höherer Temperatur (in μ Val/g)

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV	Σ
100°C	630	430	550	520	2130
300°C	470	480	600	460	2010
Differenz	-160	+50	+50	-60	-120
400°C	710	460	330	750	2250
Differenz zu 300°C	+240	-20	-270	+290	+240
Differenz insgesamt	+80	+30	-220	+230	+120
500°C	480	440	450	770	2140
Differenz zu 400°C	-230	-20	+120	+20	-110
Differenz insgesamt	-150	+10	-100	+250	+10

Heck (7) gibt die Neutralisationsdifferenzen (nach Entgasen bei 100°C) wie folgt an (in μ Val/g).

I	II	III	IV	Σ
460	500	480	970	2410

Außer bei Gruppe IV passen diese Werte am besten zu den Resultaten nach der thermischen Zersetzung bei 300°C.

Eponit 1 akt.verk. O₂ox: Auch diese Probe ist von Heck vorbehandelt und oxidiert worden. Es wurden folgende Neutralisationswerte angegeben (in $\mu\text{Val/g}$):

NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
290	640	1090	1530

Diese Werte stimmen zum Teil recht gut mit der jetzt für Entgasung bei 100°C gefundenen überein. Die thermische Zersetzung wurde bei 300°C, 400°C und 500°C im Hochvakuum über Nacht durchgeführt.

Tab. 19

Baseneintauschwerte von "Eponit 1, akt.verk. O₂ox" nach Entgasen bei höherer Temperatur (in $\mu\text{Val/g}$)

Entgasungstemperatur	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
100°C	340	730	1080	1520
300°C	420	710	1220	1100
400°C	510	740	1050	1430
500°C	380	610	810	1050

Tab. 20

Verteilung der sauren Gruppen bei Eponit 1, akt.verk. O₂ ox
nach Entgasen bei höherer Temperatur (in μ Val/g)

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV
100°C	340	390	350	440
300°C	420	290	510	-120
Differenz zu 100°C	+80	-100	+160	-560
400°C	510	230	310	380
Differenz zu 300°C	+90	-60	-200	+500
Differenz insgesamt	+170	-160	-40	-60
500°C	380	230	200	210
Differenz zu 400°C	-130	+0	-110	-170
Differenz insgesamt	+40	-160	-150	-230

"Eponit E 1 verk. O₂ ox" zeigt eine weitgehend stabile Gruppe II. Gruppe I nimmt bei 300°C ab, ebenso Gruppe IV. Dieses gemeinsame Verhalten wird deutlicher bei 400°C, wo I und IV um 240 bzw. 290 μ Val/g zunehmen auf Kosten von Gruppe III, die 270 μ Val/g verliert. Bei 500°C zersetzt sich Gruppe I, wobei III wieder um 120 μ Val/g zunimmt. Gruppe IV behält ihren hohen Wert. Heck (7) findet schon nach Entgasen bei 100°C einen das normale Verhältnis überschreitenden Äthylatwert.

Bei "Eponit 1 akt.verk. O₂ ox", dem vorher aktivierten Analogon der eben beschriebenen Probe, ist die Konzentration der sauren Gruppen insgesamt etwas geringer. Beim Entgasen bei 300°C und 400°C nimmt der Bicarbonatwert beträchtlich zu, während der Eintausch mit Soda-lösung sich kaum verändert. Dies bedeutet eine Umlagerung von Gruppe II in Gruppe I. Währenddessen nimmt Gruppe III bei 300°C auf Kosten von Gruppe IV zu, wobei der Äthylatwert unter den NaOH- Wert fällt. Wieder erscheint die Möglichkeit der Bildung von Anhydriden

aus Lactonen, in diesem Fall unter Freigabe von phenolischen Hydroxylgruppen (III).

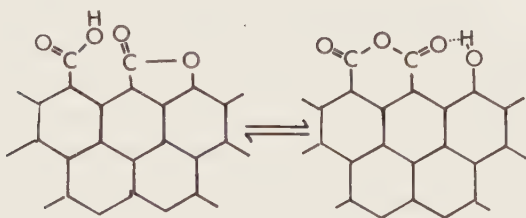


Abb. 17

Umlagerung von Gruppe II in Gruppe I und III

Heck findet bei der thermischen Zersetzung bei 700°C eine Abgabe von 690 μ Mol CO₂/g, was zahlenmäßig der Na₂CO₃-Neutralisation entspricht. Da Gruppe I und II, wie in den letzten Beispielen öfters erfolgt, ineinander umwandelbar sind, kann man beide als verschieden gebundene Formen von Carboxylgruppen ansprechen, was den Zerfall in CO₂ erklärt.

Carbolac original: Dieser Farbruß wurde ohne Vorbehandlung oder Oxidationsprozeß untersucht, da er von der Herstellung her mit Oberflächenoxiden gesättigt ist.

Donnet, Rivin und van der Plas (15) haben die Oberflächenoxide auf "Carbolac" auf verschiedene Art untersucht und sind, verstärkt noch durch unterschiedliche Interpretation, zu recht stark voneinander abweichenden Ergebnissen gelangt.

Donnet et al. (66) verwendeten dabei die auch hier benutzte Methode nach Boehm und Diehl (22) und fanden in μ Val/g:

NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
610	1030	1710	2460

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die sauren Oberflächenoxide nach Entgasen über Nacht bei 100°C, 300°C und 400°C bestimmt.

Tab. 21

Baseneintauschwerte von "Carbolac" nach Entgasen bei erhöhter Temperatur (in $\mu\text{Val/g}$)

Entgasungstemperatur	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
100°C	740	1200	1710	2250
300°C	685	1320	1660	2170
400°C	460	990	1660	2360

Zur besseren Übersicht folgen die Werte der Neutralisationsdifferenzen (in $\mu\text{Val/g}$)

Tab. 22

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV
100°C	740	460	510	540
300°C	685	635	340	510
Differenz	-55	+175	-170	-30
400°C	460	530	670	700
Differenz zu 300°C	-225	-105	+330	+190
Differenz insgesamt	-280	+70	+160	+160

Beim Farbruß "Carbolac" steht die Gruppe II in engerer Beziehung mit den phenolischen OH- Gruppen.

Bei 300°C nimmt die Gruppe III um 170 $\mu\text{Val/g}$ ab, die Gruppe II um etwa denselben Betrag zu. I und IV nehmen beide geringfügig ab. Eine Bildung von Lactonen oder Lactolen aus Phenolen in diesem Umfang sollte größere Veränderungen in den beiden anderen Gruppen hervorrufen. Möglich ist eine stärkere Beeinflussung der phenolischen Hydroxylgruppen durch elektronenanziehende Nachbarn nach starkem Entgasen, so daß sie, wie dies auch Rivin diskutiert, bereits mit Na_2CO_3 neutralisierbar werden.

Bei 400°C schließlich nimmt die Gruppe I um 225 $\mu\text{Val/g}$ ab, die Gruppe II um 105 $\mu\text{Val/g}$, während die Gruppe III und IV starke Zunahme zeigen. Die NaOH-Neutralisation hat bei 300°C und 400°C denselben Wert. Damit aus Carboxylgruppen Phenole entstehen, müßte CO abgespalten werden. Dies ist denkbar und wurde bereits von Heck (7) diskutiert, der fand, daß bei aktivierten Proben die Gruppe II unter CO-Abgabe und Bildung von Gruppe III zerfällt. Solange eine endgültige Entscheidung aussteht, sollte auf jeden Fall die Möglichkeit stark aktivierter Phenolgruppen auf Rußoberflächen mit in Betracht gezogen werden.

Eponit 1100 verk. Eponit 1100°C verk. wurde naß oxidiert und auf-
(NH₄)₂S₂O₈-ox.: bereitet, wie für Eponit 31 beschrieben.

Die Konzentration der sauren Gruppen wurde nach Entgasen bei 100°C über Nacht im Hochvakuum bestimmt.

Weitere Proben wurden jeweils eine Stunde bei 300°C, 450°C und 600°C im Hochvakuum thermisch behandelt, und danach wieder die Neutralisationswerte gemessen.

Tab. 23

Baseneintauschwerte von Ep 1100, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ox nach Entgasen bei höheren Temperaturen (in $\mu\text{Val/g}$)

Entgasungstemperatur	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
100°C / 14 h	1120	1730	2390	2870
300°C / 1 h	735	1240	1870	2000
450°C / 1 h	330	730	1290	1490
600°C / 1 h	140	420	830	1000

Auf die einzelnen sauren Gruppen entfallen somit (in $\mu\text{Val/g}$):

Tab. 24

Entgasungstemperatur	I	II	III	IV
100°C / 14 h	1120	610	660	480
300°C / 1 h	735	505	630	130
Differenz	-385	-105	-30	-350
450°C / 1 h	330	400	560	200
Differenz zu 300°C	-405	-105	-70	+70
Differenz insgesamt	-790	-210	-100	-280
600°C / 1 h	140	280	410	170
Differenz zu 450°C	-190	-120	-150	-30
Differenz insgesamt	-980	-330	-250	-310

Bei der Oxidation von Kohlenstoff mit gelösten Oxidationsmitteln wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur verhalten sich die Baseneintauschwerte wie 2:3:4:5; d.h. es wird die doppelte Menge an Carboxylgruppen gebildet, wie von den anderen Gruppen. Diese Verhältnisse wurden auch bei "Ep 1100°C verk. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ " gefunden. Die zusätzliche

Carboxylgruppe jedoch ist thermisch recht labil. Sie ist bereits bei 300°C zerfallen, wobei die Gruppe IV ebenfalls entsprechend stark abnimmt.

Die Zersetzungstemperaturen wurden abweichend von den bisherigen Experimenten festgelegt, weil bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Zersetzungsgase bei temperaturprogrammierter Thermolyse (Kap. D) gefunden wurde, daß in diesen Bereichen Maxima der Zersetzungsgeschwindigkeit der Oberflächenoxide lagen. Die kürzere Zersetzungsdauer korreliert besser mit der Verweildauer in dem gewählten Temperaturintervall bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit.

Wie bei der temperaturprogrammierten Thermolyse gefunden wurde, wird bei 300°C praktisch nur CO₂ abgespalten. Der Zerfall von Gruppe IV, deren chemische Natur als Carbonylfunktion charakterisiert wurde, in Kohlendioxid, macht eingehendere Überlegungen über die Struktur dieser Gruppe notwendig. Man muß wohl annehmen, daß die betreffende Carbonylgruppe den Carboxylgruppen I oder II eng benachbart ist, oder zusammen mit ihnen Teil einer größeren Gruppierung ist.

Die sauren Oberflächenoxide auf naßoxidierten Proben sind, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Heck (7), insgesamt thermisch weniger stabil, wobei auch ein höherer Anteil an CO₂ im abgegebenen Gas gefunden wird, als bei Erhitzung von solchen Kohlenstoffproben, die bei höheren Temperaturen mit Luft oder Sauerstoff oxidiert wurden.

5. Stabilität der Oberflächenoxide bei ver-
schiedenen Bildungstemperaturen

Die bisherigen Experimente geben Auskunft über die thermische Stabilität der sauren Gruppen im Hochvakuum. Es erhebt sich die Frage, inwiefern man daraus auf die Stabilität unter Reaktionsbedingungen während der Oxidation schließen kann. Bei vielen Proben war eine weitere Belegung mit Oberflächenoxid während des Abkühlvorgangs nicht ausgeschlossen, wenn auch ein einzelner Fällen versucht wurde, sei es unter Inertgas oder aber in recht kurzer Zeit die Probe auf Raumtemperatur zu bringen.

Um nun den Zustand der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen sicherer untersuchen zu können, sollten die Proben praktisch noch während der Reaktion mit Sauerstoff in flüssigen Stickstoff abgeschreckt werden. Der dazu angefertigte Reaktor (Abb. 18) bestand aus zwei konzentrischen Quarzrohren, von denen jedes am Boden nur den halben Querschnitt offen hatte. Die Unterseite des inneren Rohres war außen, die des äußeren innen plan geschliffen, so daß durch geeignete Anordnung der beiden halbkreisförmigen Öffnungen der Reaktorboden leicht geöffnet oder geschlossen werden konnte.

Das oxidierende Gas (Luft oder Sauerstoff) wurde entweder mit Wasserdampf gesättigt (feucht) oder durch ein P_2O_5 -Rohr getrocknet über ein anderes enges Quarzrohr in den Reaktor geblasen. Die Gasströmung und die Probengröße (bis 15g) wurden so angepaßt, daß der Kohlenstoff in leichter Wirbelbewegung praktisch auf dem Gaspolster schwamm (Wirbelbett). Die Temperatur der Probe wurde über ein NiCr/Ni- Thermoelement kontrolliert, das den elektrischen Rohrofen regelte. Die Lage des Thermoelements ist zur Festlegung der Reaktionsbedingung sehr wichtig.

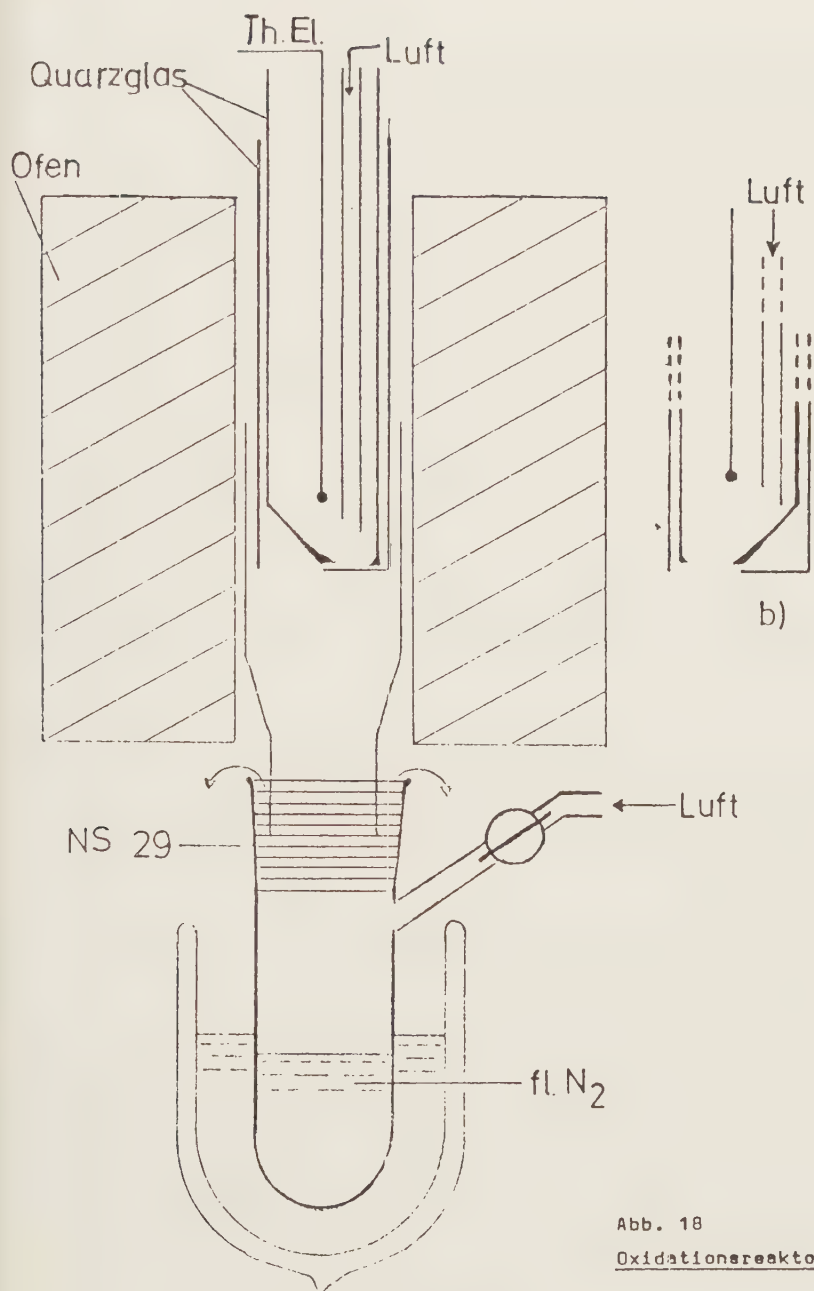


Abb. 18
Oxidationsreaktor

Nach beendeter Oxidation wurde ein Schlenkrohr mit flüssigem Stickstoff gefüllt und auch außen zusätzlich gekühlt, unter das trichterförmige Quarzrohr am Ofenausgang gestellt. Durch den Seitenarm des Schlenkrohrs wurde ebenfalls das oxidierende Gas eingeblasen, um eine oxidierende Atmosphäre während des Falls der Kohlenstoffpartikeln zu gewährleisten.

Durch vorsichtiges Drehen des inneren Rohrs in die offene Stellung (Abb. 18b) konnte die Probe in den flüssigen Stickstoff fallen. Solange nur kleine Portionen auf einmal abgeschreckt wurden, ließ sich dieses Verfahren leicht unter Kontrolle halten.

Nach dem Abdampfen des flüssigen Stickstoffs wurden die Proben bei 100°C bei 10^{-5} Torr entgast und auf ihren Gehalt an sauren Oberflächengruppen analysiert. Der Abbrand wurde durch Wägung bestimmt, er mag etwas zu hoch ausfallen, weil feine Partikeln im Gasstrom oben aus dem Reaktor geblasen werden konnten. Dieser Fehler wurde auf ein Minimum reduziert, indem ein Büschel Quarzwolle in die obere Öffnung eingesetzt wurde und der Gasstrom nur so stark als gerade nötig eingestellt wurde.

"Corax 3, 1300°C verk", der bei 850°C mit CO_2 aktiviert war (20 % Abbrand), wurde im ersten Experiment eingesetzt:

In feuchtem O_2 -Strom wurde ca. 30 Stunden lang bei 400°C oxidiert. Der Abbrand betrug 30 %.

Beim Baseneintausch wurden folgende Werte gefunden (in $\mu\text{Val/g}$):

NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
50	45	50	160

Hinsichtlich der wahren Reaktionstemperatur besteht eine gewisse Unsicherheit, weil in der ersten Anordnung das Thermoelement noch durch das Gaseinleitungsrohr eingeführt war, und so laufend durch wenig vorgewärmten Sauerstoff umspült wurde. Dies würde dazu führen, daß die Probe in Wirklichkeit auf eine höhere Temperatur als 400°C aufgeheizt war. Daraus erklären sich auch die geringen Mengen an sauren Oberflächenoxiden.

In der Folge wurde deswegen das Thermoelement für sich allein direkt in der Probenschüttung plazierte.

Tab. 25

Bildung von Oberflächenoxiden unter Reaktionsbedingungen an "Spheron 6" und "ZK 24, verk."

Substanz	Oxidations- mittel	Tempera- tur °C	Dauer h	Abbrand %	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ μVal/g	NaOH	NaOEt
Spheron 6	Luft	400	18	51	640	1090	1790	2330
ZK 24 verk	O ₂	400	14	72	108	177	2901	300
ZK 24 verk	Luft	500	3	32	129	172	249	246
ZK 24 verk	Luft	500	18	50	118	251	430	580
ZK 24 verk	Luft	600	2,75	65	0	15	51	63

Bei den obigen Versuchen wurde mit H₂O gesättigtes Oxidationsgas verwendet.

Bei den folgenden Experimenten mit ZK 21, akt.verk., wurde durchweg Luft als Gas verwendet. War diese mit H₂O gesättigt, folgt auf die Temperaturangabe die Abkürzung (w), bei P₂O₅- getrockneter Luft entsprechend (tr).

Tab. 26

Bildung von sauren Oberflächenoxiden an "ZK 21, akt.verk." unter verschiedenen Oxidationsbedingungen, Baseneintauschwert in μVal/g

Substanz	Tempera- tur °C	Dauer h	Abbrand %	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt
ZK 21, akt verk	400 (w)	19	15	160	325	730	325
ZK 21, akt verk	500 (w)	3,5	23	86	230	450	500
ZK 21, akt verk	500 (tr)	3,0	18	8	57	130	90
ZK 21, akt verk	600 (tr)	3,0	17	11	50	115	130
ZK 21, akt verk	700 (w)	1,0	18	0	0	43	58
ZK 21, akt verk	700 (tr)	1,0	16	0	0	34	45

Interessant erscheint die
Veränderung der spezifischen Oberfläche während der Oxidations-
reaktion bei verschiedenen Temperaturen:

Tab. 27

Spezifische Oberflächen nach Oxidation bis ca. 17 % Abbrand
(vgl. Tab.26)

Präparat	Reaktions- zeit (h)	Spez.Oberfläche (in m^2/g)
ZK 24 verk.	-----	12
ZK 24 verk.400°C (w)	14	335
ZK 24 verk.500°C (w)	18	180
ZK 24 verk.600°C (w)	2,75	38
ZK 21 akt.verk.	-----	54 (Kuhn(32):53)
ZK 21 akt.verk.420°C (Rohröfen)	14	620
ZK 21 400°C (w)	19	440
ZK 21 500°C (w)	3,5	340
ZK 21 500°C (tr)	3	160
ZK 21 600°C (tr)	3	128
ZK 21 700°C (w)	1	120
ZK 21 700°C (tr)	1	75

6. Diskussion der bisherigen Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der Verbrennungsanalysen ergibt sich, daß oxidierte Kohlenstoffproben einen nicht unerheblichen Gehalt an gebundenem Sauerstoff haben. Die Werte für einige Proben, die Gehalte von 10 % bis über 20 % Sauerstoff ergeben, sind wohl nur mit Vorsicht zu interpretieren, weil sie gleichzeitig einen relativ hohen H- Gehalt aufweisen, der auch aus adsorbierten Wasser stammen kann. Überschlagsrechnungen, die den Platzbedarf eines C- Atoms in der (100) Oberfläche mit $8,8(\text{\AA})^2$ (32) ansetzen, ergeben meist, daß ein großer Teil der Kohlenstoffoberfläche mit Sauerstoff belegt sein muß. Der Platzbedarf von $8,8(\text{\AA})^2$ ergibt sich aus dem Abstand der C- Atome am Rand von $2,45 \text{\AA}$ und dem Schichtabstand $3,6 \text{\AA}$ für stark ungeordnete Kohlenstoffe.

Bei einem O- Gehalt von 10 % zum Beispiel beansprucht der gebundene Sauerstoff eine Fläche von $368 \text{ m}^2/\text{g C}$, wenn man annimmt, daß ein O- Atom an ein C- Atom gebunden wird. Die bei Aktivkohlen öfters gefundene Gesamtmenge saurer Oberflächenoxide im Bereich von 2400

Val nimmt etwa $127 \text{ m}^2/\text{g}$ ein. Zur "aktiven Oberfläche", an der molekularer Sauerstoff chemisorbiert wird, ist nur der Teil der nach BET bestimmten Oberfläche zu rechnen, der an den Rändern der aromatischen Sechseckschichten gelegen ist.

Für Aktivkohlen wurden Schichtdurchmesser von $30 \text{\AA}$ und eine mittlere Höhe der Schichtpakete von $10 \text{\AA}$ röntgenographisch ermittelt (59). Für Spheron 6 wurden in Schichtrichtung ca $15 \text{\AA}$, senkrecht dazu ca. $14 \text{\AA}$ gefunden (44). Da die Schichten nicht eben sind, werden röntgenographisch zu kleine Werte für L_a und L_c gemessen. Das Verhältnis von Prismenfläche zu Basisfläche dürfte unter diesen Gesichtspunkten für die untersuchten Proben zwischen 2:5 und 1:6 liegen. Ein 10 %- Sauerstoff enthaltendes Präparat müßte (unter Annahme

eines Verhältnisses von 2:5) eine spezifische Oberfläche von mindestens $920 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen, damit der ganze Sauerstoff an den Schicht-
rändern gebunden sein kann. Solch hohe Werte finden wir für alle "Eponit"- Proben, wobei allerdings wegen der Kondensation in Mikro-
poren die Realität derartig hoher Oberflächenwerte zweifelhaft ist.

Bei der Bestimmung der sauren Gruppen wurden, wie auch in früheren
Arbeiten, für die Neutralisation Werte gefunden, die oft nur ein
Viertel, bis höchstens die Hälfte des Gesamtsauerstoffgehalts aus-
machen. In einigen Fällen, vor allem bei kleinen absoluten Mengen,
sind es weniger als 10 %.

Zwei Proben von Zuckerkohle, ZK 21 und ZK 24 verk. wurden bei ver-
schiedenen Temperaturen oxidiert. ZK 21 hat nach Aktivieren und Ver-
koken eine spezifische Oberfläche von ca. $55 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei der Oxi-
dation bei 420°C im Rohofen mit feuchtem Sauerstoff wird mit $615 \text{ m}^2/\text{g}$
mehr als der zehnfache Wert erreicht. Im Wirbelschichtreaktor führt
die Behandlung mit feuchter Luft bei 400°C zu $440 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei vergleich-
bar großem Abbrand sinkt die ausgebildete spezifische Oberfläche mit
steigender Reaktionstemperatur. Offensichtlich führt die Oxidation
bei niedrigerer Temperatur mehr zur Entwicklung von Porosität als bei
höheren Temperaturen.

Für andere Zuckerkohlen fand van der Plas (15, 7) mittlere Poren-
durchmesser (Wandabstand schlitzförmiger Poren) von etwa $10 \text{ \AA}$. Wir
dürfen, in Übereinstimmung mit der Klassifikation von Dubinin (41)
von Mikroporen sprechen.

Die Bildung von Poren kann so erklärt werden, daß die Oxidation an
jenen offensichtlich etwas reaktiveren Stellen, an denen sie ein-
mal begonnen hat, auch bevorzugt weiterverläuft, während andere
Stellen der Oberfläche lange unverändert bleiben. Im Verlauf der
Oxidation werden immer wieder neue reaktionsfreudige C- Atome frei-
gelegt, an denen die Energie der Sauerstoffchemisorption schon zur
Spaltung der nächsten C-C- Bindung ausreichen kann. Tiefe Tempera-

tur begünstigt diese selektive Reaktionsweise, bei höheren Temperaturen ist genug Aktivierungsenergie vorhanden, den Kohlenstoff gleichmäßiger abzubauen, und damit weniger neue Oberfläche zu schaffen.

Die Gegenwart von Feuchtigkeit fördert, bei sonst gleichen Bedingungen, die Entwicklung von Porosität. Ein frisch freigelegtes reaktives C-Atom kann sich mit anwesendem H_2O zu einem stabileren Komplex verbinden. Bei der Chemisorption von H_2O wird weniger Energie frei als bei der Reaktion mit O_2 . Das betreffende C-Atom ist also vorläufig der weiteren Oxidation entzogen. Eine ähnliche Argumentation vertreten Brousse und Bonnetain, die feinteiligen Graphit in trockener oder feuchter Luft oxidierten, und zu vergleichbaren Ergebnissen kamen (42).

Beim Ruß Spheron 6 zeigt sich gleichermaßen eine starke Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (von 120 auf $520\text{ m}^2/\text{g}$) durch die Oxidation bei 420°C .

Beim Entgasen der Proben bei höheren Temperaturen zeigte sich, daß die Gesamtmenge der vorhandenen sauren Oberflächenoxide bis etwa 400°C bei vielen Präparaten noch ansteigt. Oft haben Gruppe I und Gruppe IV ein Maximum bei 400°C . Es treten mehrere Bildungsmechanismen für diese Gruppen auf:

Einmal entstehen sie unter gleichzeitiger Abnahme der Phenole (z.B. bei "Eponit E 1, verk. O_2 ox"). Bei "Eponit 1, akt.verk. O_2 ox", wird die Gruppe I hauptsächlich auf Kosten von Gruppe II gebildet, wobei Phenole und Carbonyle leicht ineinander umgewandelt werden. An "Spheron 6, $420^\circ\text{C } O_2$ ox", steigen Carboxyl- (I)- und Carbonyl -(IV)-Gehalt an, ohne daß an Gruppe II und III vergleichbare Änderungen zu verzeichnen wären.

Bei "Carbolac" nehmen I und II ab, während III und IV kräftig ansteigen.

An "ZK 21, akt.verk., 420 O₂ ox" finden wir anfangs gar keine Gruppe II; beim Entgasen auf 300°C und 400°C wird sie aus Gruppe I gebildet.

Man sieht, daß weit unterhalb der Zersetzungstemperatur der sauren Gruppen diese eine Vielfalt von Umwandlungen durchmachen können. Dieser Umstand erschwert die Zuordnung von anderen Analysen- und Meßdaten beträchtlich, und macht die Aufstellung eines Strukturmodells für die Oberflächenoxide zu einem Puzzlespiel mit vielen Unbekannten. Der große Vorrat von nicht durch Baseneintausch erfäßbarem Sauerstoff an der Oberfläche, der sich bei höheren Temperaturen aber an Reaktionen beteiligen kann, schafft zusätzliche Probleme.

Diehl (39) hatte gefunden, daß an verkokter Zuckerkohle als auch am Ruß CK 3 phenolische Gruppen thermisch wenig stabil sind, und erst während des Abkühlvorganges unterhalb der Reaktionstemperatur gebildet werden.

Die Ergebnisse der Oxidation von "Eponit 32, ox III", "Ep 32, ox IV" und "Ep 32, ox V", bei denen versucht wurde, eine Nachoxidation weitgehend auszuschließen, zeigen jedoch, ebenso wie die bisherigen Zersetzungsversuche, daß Phenole in den meisten Fällen bis 500°C weitgehend stabil sind, und auch bereits während der eigentlichen Oxidation bei Reaktionstemperatur in vollem Umfang gebildet werden.

Bei den Oxidationsversuchen mit anschließender Abschreckung in flüssigem Stickstoff, die den Zustand der Oberfläche während der Reaktion weitestgehend konservieren dürfte, wurden immer auch Phenole gefunden.

Meist zeigen hier die Baseneintauschergebnisse eine weit geringere Konzentration an sauren Oberflächenoxiden, als nach einer Oxidation unter üblichen Bedingungen. Nur die Probe "Soheron 6" weist die volle Belegung mit sauren Gruppen auf. Die Werte differieren nicht allzu stark von denen, die nach Oxidation im Rohofen gefunden wurden.

Sonst ist das ganzzahlige Verhältnis zwischen den Baseneintauschwerten noch nicht ausgebildet. Insbesondere der Äthylatwert ist durchweg zu niedrig und übertrifft kaum die NaOH- Neutralisation. Bei "ZK 21, akt.verk. 400 (w)" erreicht er nur genau den Soda-Eintausch.

Für rohe Zuckerkohlen wurde Ähnliches beschrieben und auf sehr enge Poren zurückgeführt, die unter Wasser, nicht aber in Äthanol aufquellen. (39).

Es ist aber nicht anzunehmen, daß die Gruppe IV immer erst während des Abkühlens gebildet würde. Vielmehr ist durch Untersuchungen von Kuhn (32) bekannt, daß der Äthylateintausch den NaOH- Eintausch erst bei solchen Präparaten deutlich übersteigt, die lange Zeit vorsichtig oxidiert worden waren. Bei der gewählten Methode der intensiven Durchmischung der Probe mit Oxidationsgas im Wirbelbett während der Oxidation wäre bei solch langen Reaktionszeiten der Abbrand viel zu hoch gewesen, wobei die Anreicherung an Verunreinigungen eine zusätzliche Verfälschung hätte bringen können.

Bei "ZK 24, Luft ox 500°C" zeigt sich, daß Verlängerung der Reaktionsdauer eine Erhöhung der Konzentration der sauren Oberfläche mit sich bringt, und auch der Äthylatwert sich besser ausbildet.

Die Versuche mit ZK 21 zeigen unterschiedliche Wirkung von feuchtem und trockenem Oxidationsgas. Die Anwesenheit von H_2O führt zur Ausbildung deutlich größerer spezifischer Oberflächen (durch Entstehen von Poren).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit steigender Reaktionstemperatur immer weniger saure Oberflächenoxide auf der Kohlenstoffoberfläche gebunden sind. Bei 400°C, insbesondere in feuchter Luft oder Sauerstoff ist ihre Konzentration beträchtlich, und die Oxidation verläuft wahrscheinlich zu einem größeren Anteil auf dem Weg über ihre Bildung und ihren Zerfall.

Bei 700°C hingegen sind Gruppe I und II nicht mehr erfaßbar, und auch Phenole und Carbonylfunktionen nur in sehr geringem Maße vorhanden. Über ihren Anteil als Zwischenprodukt der Oxidationsreaktion läßt sich wenig aussagen, weil ihre thermische Stabilität zu gering ist, und sie nach wenigen Minuten Entgasen bei 700°C im Hochvakuum völlig von der Oberfläche entfernt sind (7).

Somit könnte ihre Beteiligung an der Vergasungsreaktion, auch bei geringer Konzentration, wegen der kurzen Verweilzeit an der Oberfläche nicht zu vernachlässigen sein.

Wir wissen aber, daß eine beträchtliche Menge Sauerstoff in neutral reagierenden Gruppen auch bei diesen Temperaturen noch fest an der Oberfläche gebunden ist, und somit eher als Zwischenprodukt in Frage kommt.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der Oberflächenoxide zeigte, daß mannigfache Umlagerungen die Verteilung der sauren Gruppen verändern können. Die Zuordnung von Baseneintauschwerten zu ganz genau definierten funktionellen Gruppen, die unter vorgegebenen Bedingungen ein voraussagbares Verhalten zeigen, ist schwierig, wenn nicht gänzlich unmöglich, da wir es einerseits nicht mit diskreten und ganz gleichen Molekülen zu tun haben, sondern mit einer strukturell mehr oder weniger heterogenen Festkörperoberfläche, auf der die Oberflächenoxide auch eine gewisse Mobilität (60) besitzen. Zum anderen müssen wir uns stets vergegenwärtigen, daß wir in den sauren Gruppen (und auch zusammen mit den anderen analytisch charakterisierbaren Gruppen) nur gewissermaßen die Spitze eines Eisbergs erkennen, dessen anderer Teil, die neutralen Oberflächenoxide, nicht in Erscheinung tritt, gleichwohl aber die Acidität der Nachbargruppen beeinflussen kann.

D. Zweiter experimenteller Teil:

Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide (Gasanalysen)

1. Analyse der Gase mit Töplerapparaturen:

Im Laufe dieser Arbeit wurden einige Versuche zur thermischen Zersetzung von Oberflächenoxiden mit Hilfe einer automatischen Töpler-Pumpe der Firma Ströhlein durchgeführt, die die direkte volumetrische Bestimmung der abgespaltenen Gase erlaubt. Ein Experiment wurde, mit einer ähnlichen Apparatur (Abb.19) durchgeführt, wie sie schon Heck (7) verwendet hatte.

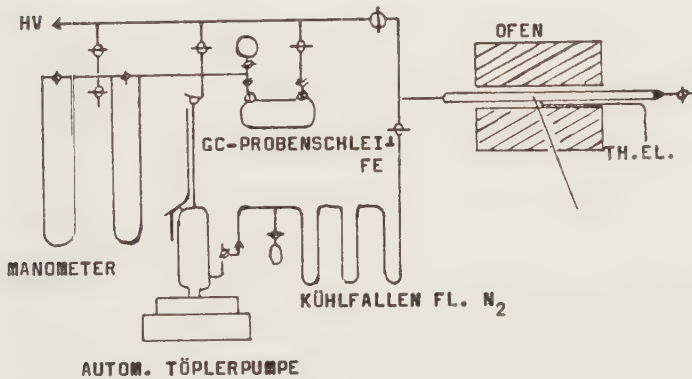


Abb. 19

Töpler - Apparatur I

1.1. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von
"Ep 32 ox III"

Die Probe "Eponit 32 ox III" (siehe S.35), die vorher 40 Stunden lang bei 250°C entgast worden war, wurde im Quarzrohr mit Hilfe eines Rohrofens stufenweise auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Die abgespaltenen Gase wurden durch zwei mit flüssigem N₂ gefüllte Kühlfallen in kondensierbare (CO₂) und nichtkondensierbare (CO) getrennt.

Wasser trat bei Temperaturen über 250°C nicht mehr auf. Die Pyrolyse wurde bis 700°C durchgeführt. Abgespaltenen Wasserstoff fällt bei dieser Temperatur in so kleiner Menge an, daß er vernachlässigt werden darf.

Bedeutender ist die Sorge um die absolute Dichtigkeit der gesamten Apparatur. Bei der langen Versuchsdauer (ca. 6 Tage) kann auch eine vergleichsweise kleine Leckrate zu erheblichen Fehlern führen, die das ganze Experiment nichtssagend machen.

Dies ist letztlich der Grund, warum hier nur über wenige Zersetzungsversuche berichtet wird, bei denen die Bedingungen über die ganze Zeit einwandfrei waren. Bei "Eponit 32 ox VI" trat ein kleines Leck bei 550°C auf, weshalb der Versuch abgebrochen werden mußte. (Vergl. S. 38) Undichte Stellen machen sich durch stetiges Ansteigen des nichtkondensierbaren Anteils unabhängig von der Erhitzungsdauer bei einer Temperatur bemerkbar.

Tab. 28

Eponit 32, ox III, bei 250°C 40 h entgast im HV

T (°C)	t(h)	N ₂ fl. kondensierbar = CO ₂			N ₂ fl. nicht kondensierbar = CO		
		ml	$\frac{\mu\text{Mol}}{\text{g}}$	$\frac{\mu\text{Mol}}{\text{g}}$	ml	$\frac{\mu\text{Mol}}{\text{g}}$	$\frac{\mu\text{Mol}}{\text{g}}$
350	1,0	0,16	14	-	0,06	5,2	
400	1,5	0,36	32	46	0,34	30	
420	0,5	0,72	65	111	0,04	3	
450	0,5	1,52	138	249	0,15	17	54
500	24,0	1,84	167	416	4,48	405	459
550	21,0	3,50	316	732	8,40	760	1219
600	20,0	3,22	290	1022	7,60	690	1909
650	20,0	1,28	114	1136	5,52	500	2409
700	48,0	0,70	63	1199	10,15	915	3324

Bei solchen thermischen Zersetzungen stellt sich immer wieder die Frage nach einer sinnvollen Temperaturführung. Primär erschien es einheitlicher, bei jeder Temperaturstufe gleich lange Zeitintervalle zur Zersetzung zu wählen. Aber die absolute Menge der gelieferten Gase, als auch die Zersetzungsgeschwindigkeit sind über betrachteten Temperaturbereich so unterschiedlich, daß dadurch Verfälschungen möglich wären.

Bei 500°C zum Beispiel ist die abgespaltene Menge vergleichsweise hoch. Doch nur ein Bruchteil davon würde in einer Stunde anfallen. Bei anschließender Steigerung auf 600°C würde die übrige Gasmenge der Zersetzung bei dieser Temperatur zugeschlagen. Bei den Töpferexperimenten wurde deswegen auf jeder Temperaturstufe so lange gewartet, bis nach 15- 20 Minuten keine meßbare Erhöhung der gelieferten Gasmenge (d.h. unter 0,01 ml = 0,9 $\mu\text{Mol/g}$) feststellbar war.

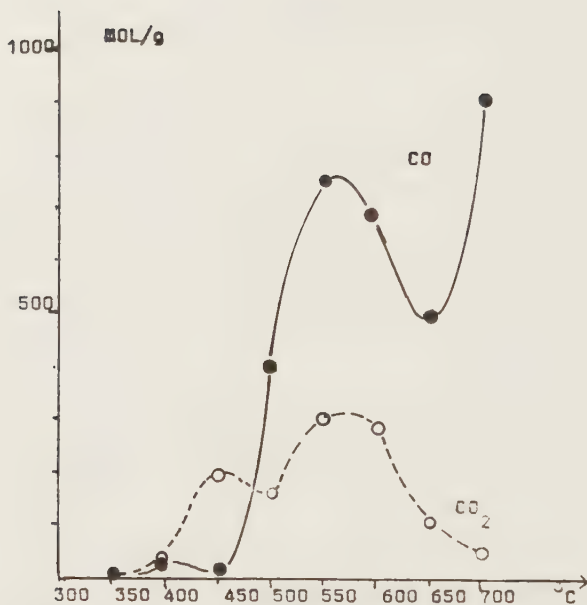


Abb. 20

Differentielles Diagramm:

"Eponit 32, ox III", bei 250°C entgast, Gasabgabe in $\mu\text{Mol/g}$
bei Temperaturschritten von 50°C.

Das differentielle Diagramm (Abb. 20) gibt die Mengen an CO und CO₂ an, die bei einer bestimmten Temperaturstufe durch den Zerfall der Oberflächenoxide entstehen. Es gibt also keine Zersetzungsgeschwindigkeiten direkt an, sondern (über die gemessene Gasmenge) die Menge der bei der gewählten Temperatur instabilen Gruppen. Dabei wird eine Gruppe als instabil definiert, wenn die Gasabspaltung einen Minimalwert überschreitet (hier eben ca. $1 \mu\text{Mol/g}$ und Viertelstunde = $4,0 \mu\text{Mol/g} \cdot \text{h}$ oder $10^{-9} \text{Mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Die Zersetzung der Oberflächenoxide von "Ep 32 ox III" verläuft in zwei Schritten: Bis 450°C wird fast ausschließlich CO₂ abgespalten (ca. 250 μMol/g). Bei 500°C wird (innerhalb 24 h) weniger CO₂ geliefert als bei 450°C (+420°C) in einer Stunde. Bei 550°C und 600°C schließlich werden zusammen etwa 600 μMol CO₂/g abgespalten. Im gleichen Bereich liegt auch ein Maximum der CO- Entwicklung mit insgesamt 1900 μMol/g CO bis 600°C.

Bei höheren Temperaturen wird immer weniger CO₂ abgegeben, CO dagegen steigt nach einem Abfall (bei 650°C) erneut stark an. Sicher ist die CO- Entwicklung noch über 700°C hinaus bedeutend.

Zum Vergleich seien noch einmal die Baseneintauschwerte angegeben:
(in μVal/g)

NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOEt
690	1380	1900	2550

Wir sehen, daß die CO₂- Abgabe mit ca 1200 μMol/g bis 700°C noch unter dem Carbonatwert bleibt.

Die Töpler- Apparatur I hatte den Nachteil, daß bei der thermischen Zersetzung die entwickelten Gase nicht schnell genug aus der heißen Zonde (mit der Kohlenstoffprobe) abgezogen werden konnten. Das Gesamtvolumen war zwar groß genug, sodaß der Druck im System kaum 5 Torr überschreiten konnte, bevor wieder abgepumpt wurde. Bei Temperaturen über 700°C hätte aber, zumal bei den langen Zersetzungszeiten, die Möglichkeit einer Reaktion des gebildeten CO₂ mit dem Kohlenstoff bestanden.

Deshalb wurde für weitere Zersetzungen die Apparatur dahingehend modifiziert, daß die abgespaltenen Gase mit einer Hg- Diffusionspumpe laufend aus dem Bereich der heißen Probe abgezogen und in einem 1l- Kolben auf der Vakuumseite gesammelt wurden. CO₂ wurde wieder in einer Falle mit flüssigem N₂ ausgefroren.

Die Gaszusammensetzung konnte qualitativ und quantitativ zusätzlich überprüft werden, indem die Gase, nach Volumenbestimmung in der Bürette der Töplerpumpe, in ein evakuiertes Kontrollvolumen expandiert wurden, das an ein Massenspektrometer angeschlossen werden konnte. Die Übereinstimmung der Messungen war in allen Fällen befriedigend. Es zeigte sich, daß die Trennung von CO und CO_2 durch Ausfrieren des CO_2 einwandfrei funktioniert.

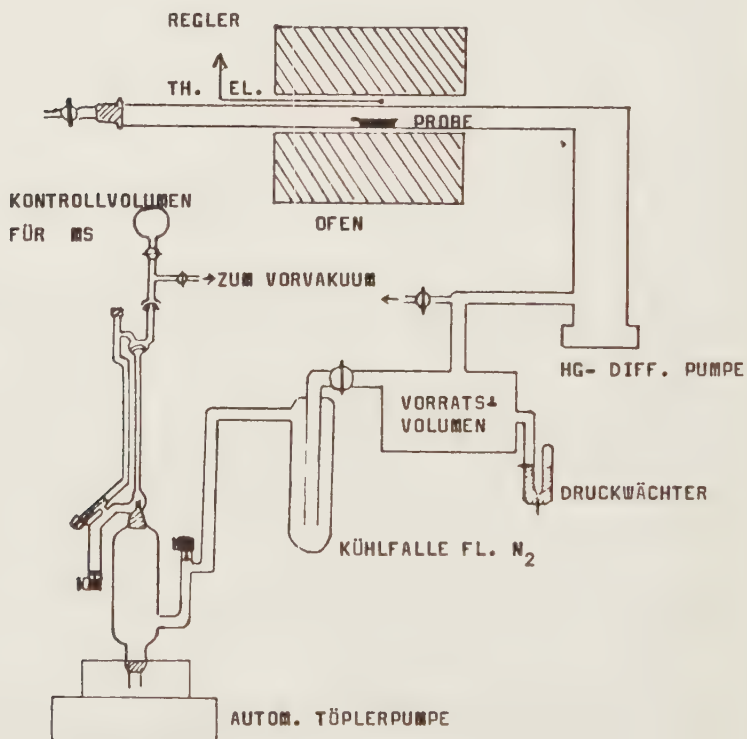


Abb. 21

Töpler-Apparatur II

1.2. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von "Spheron 6, 400(w)"

"Spheron 6, 400(w)" (vgl.S.73) besitzt folgende Baseneintauschwer-
te (in $\mu\text{Val/g}$):

NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt
640	1090	1790	2330

1.2.1. Zersetzung beim langsamen Aufheizen

Eine Probe dieses Präparates wurde, nach 24- stündigem Entgasen bei 100°C , in der Töpler- Apparatur II nacheinander bei 300° , 400° , 450° , 500° , 600° , 700° , 800° und 900°C längere Zeit erhitzt und die dabei abgespaltenen Gase gemessen.

Insgesamt dauerte die Zersetzung fast eine Woche. Die Leckrate, die bei solch langen Experimenten im Vakuum entscheidend für die Aussagekraft der Ergebnisse wird, war erfreulich niedrig. Es konnten keine offensichtlichen Beeinträchtigungen durch Lecks gefunden werden.

Bei 800°C und 900°C , wo die Durchlässigkeit von Quarzglas größeren Einfluß gewinnt, konnte aus dem zeitabhängigen Anstieg des nicht-kondensierbaren Gasanteils geschlossen werden, daß nicht mehr als 0,26 ml (STP) Gas in 1000 Minuten (16,7 h) geliefert wurde. Diese Gasmenge kann aber noch aus dem langsamen Zerfall sehr stabiler Oberflächenoxide herrühren. Sicher übersteigt die Leckrate diesen Wert (umgerechnet ca. 5×10^{-6} Torr l sec^{-1}) nicht.

Der zeitliche Verlauf der isothermen Zersetzungen ist in den Diagrammen in Abb.22 und 23 wiedergegeben.

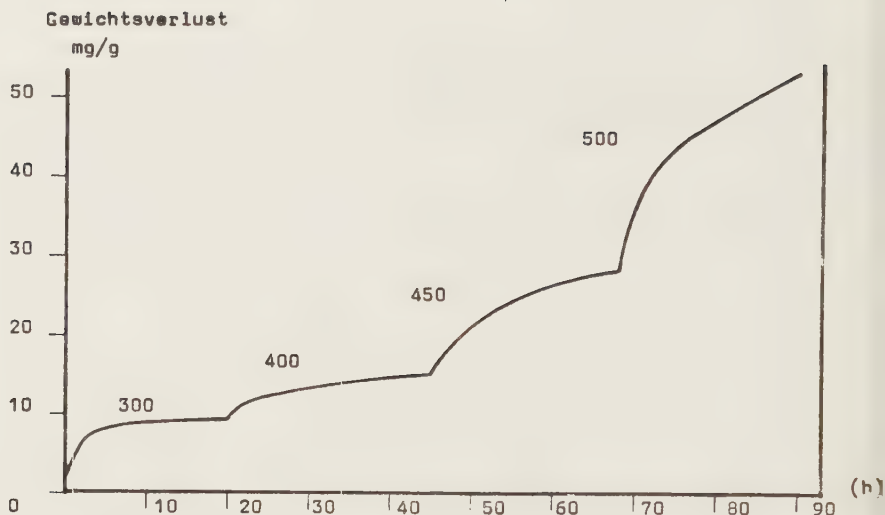


Abb. 22

Isotherme Zersetzung von Sheron 6, 400(w) bei 300, 400, 450 u. 500°C

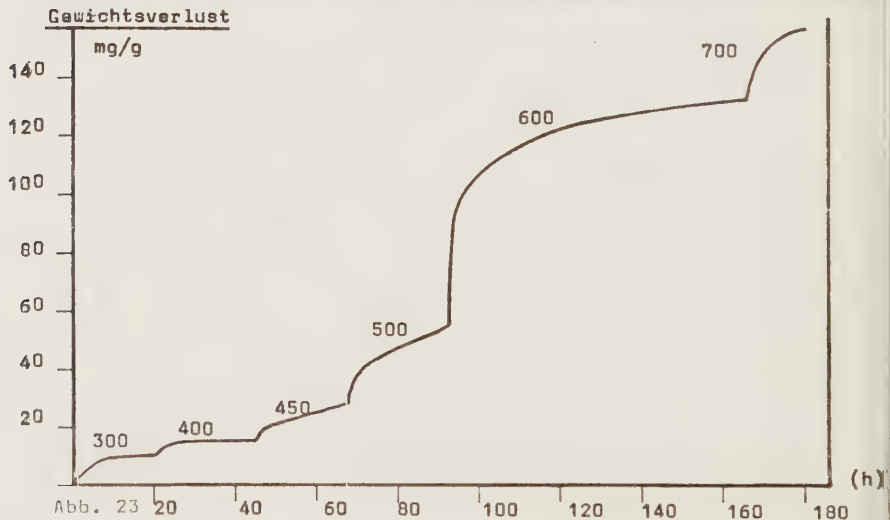


Abb. 23

Gewichtsabnahme von Sheron 6, 400(w) bei isothermer Zersetzung der Oberflächenoxide bis 700°C

Die Einwaage des Präparates wurde genauer bestimmt durch eine vergleichende Messung mit einer Vakuum- Mikrowaage, an der eine gleich- große Probe desselben Präparates bei 100°C ebenfalls 24 h entgast wurde und der dabei auftretende Gewichtsverlust (8,3%) von der tat- sächlichen Einwaage abgezogen wurde.

Auch die isotherme Zersetzung der Oberflächenoxide wurde (bis 700°C) an der Mikrowaage verfolgt. Dabei zeigten die erhaltenen Kurven die- selbe Charakteristik, die bei den Gasanalysen mit der Töpler-Pumpe beobachtet wurde. Abb.22 zeigt den Verlauf der Gewichtsabnahme mit der Zeit, Abb.23 in stärkerer Auflösung den Bereich bis 500°C.

Bei 400°C werden CO und CO₂ etwa in gleichen Mengen und mit gleicher Geschwindigkeit gebildet, wie man am parallelen Verlauf der Zerset- zungskurven (Abb.24) erkennt.

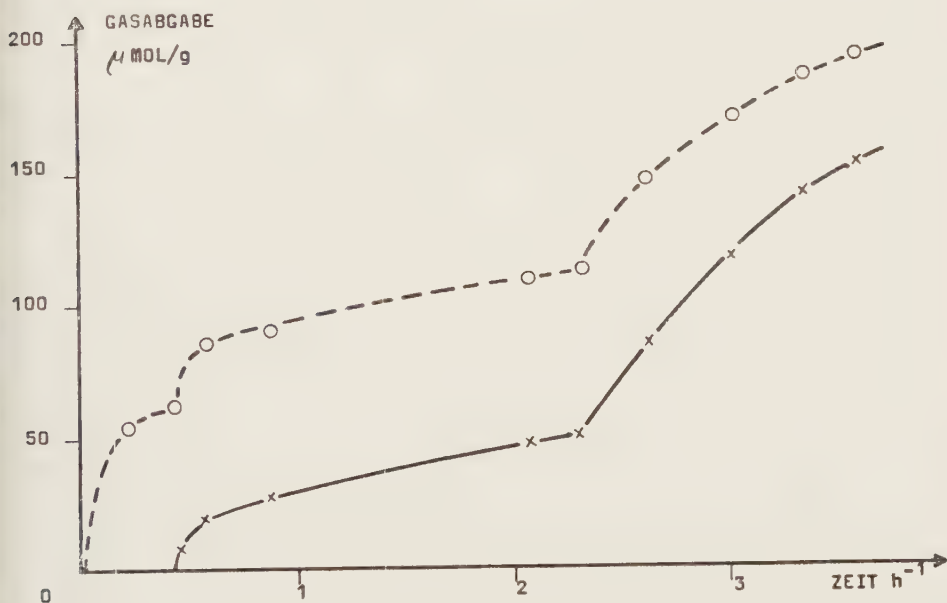


Abb. 24

Isotherme Zersetzung der Oberflächenoxide auf "Spheron 6,400(w)"
bei 300°C, 400°C und 450°C

—X—X CO

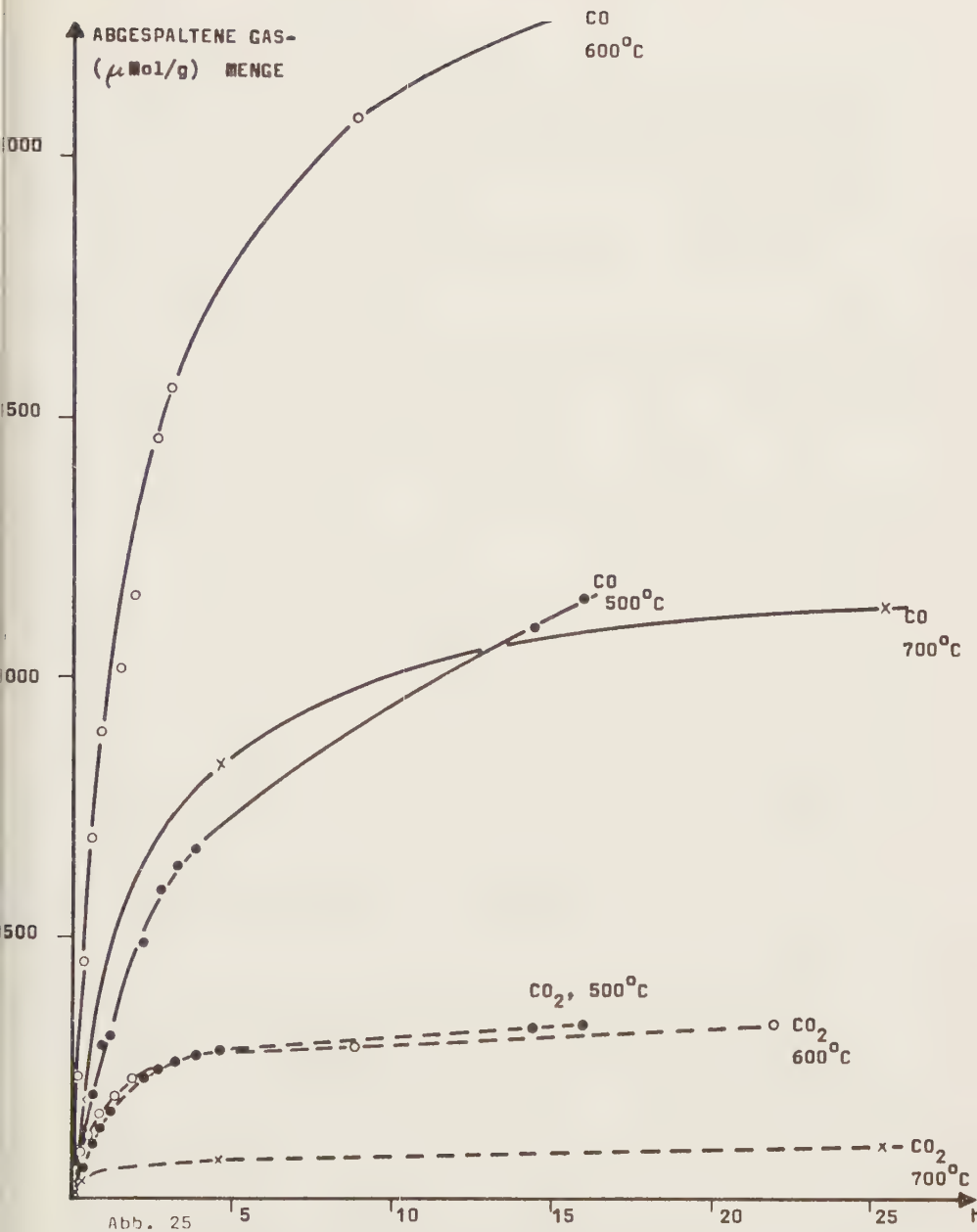
--O--O-- CO₂

Bei 450⁰C liegt während der ersten 20 Minuten dasselbe Verhältnis von 1:1 vor, doch verschiebt es sich mit längerer Zersetzungsdauer immer mehr zugunsten von CO.

Bei 500⁰C steigt das CO/CO₂ Verhältnis während der ersten vier Stunden von 1,6 auf 2,4. Danach wird kaum mehr CO₂ entwickelt, während die CO- Menge nun quasilinear mit der Zeit zunimmt und auch nach 15 Stunden keinem konstanten Endwert zustrebt. Die Änderung des Zersetzungsverhaltens findet etwa dann statt, wenn die CO₂- Entwicklung praktisch beendet ist. Die weitere CO- Entwicklung bei 500⁰C ist vermutlich auf den langsamen Zerfall jener Oberflächenoxide zurückzuführen, die bei 600⁰C in großer Menge zersetzt werden.

Die Geschwindigkeit bei der Zersetzung in CO ist bei 600⁰C am höchsten, während die Kinetik der CO₂- Bildung derjenigen bei 500⁰C fast genau gleicht.

Die CO- Bildung ist bei 600⁰C noch nach 25 Stunden nicht beendet.



Isotherme Zersetzung der Oberflächenoxide auf "Spheron 6,400(w)"
bei 500°C, 600°C und 700°C

— CO ; - - - - CO₂ ; ● : 500°C ○ : 600°C x : 700°C

Bei 700°C , 800°C und 900°C entsteht kaum mehr CO_2 , während die CO -Entwicklung bedeutend bleibt.

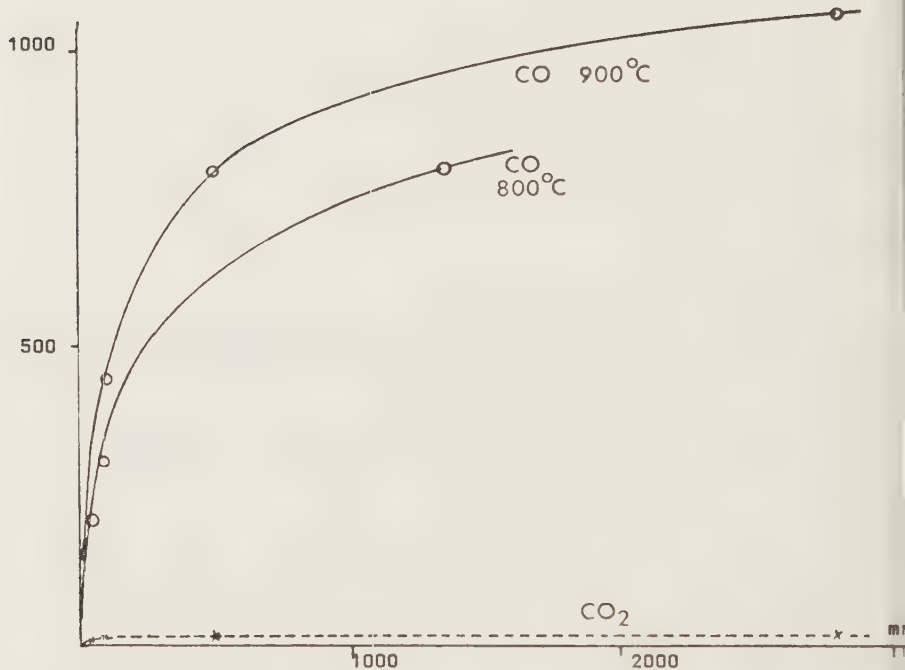


Abb. 26

Isotherme Zersetzung der Oberflächenoxide auf "Spheron 6,400(w)" bei 800°C und 900°C

—○—○ CO
 ---x---x CO_2

Das thermische "Stabilitätsprofil", in dem die bei 15- 25- stündiger Zersetzung abgegebenen Gasmengen gegen die Zersetzungstemperatur aufgetragen sind, zeigt ein CO- Maximum bei 600°C. Es wäre etwas niedriger und der CO- Wert von 500°C etwas höher, wenn die Zersetzung bei 500°C noch länger weitergeführt worden wäre. Bei 800°C geht die CO- Bildung durch ein Minimum.

Die CO₂- Abspaltung zeigt ein asymmetrisches Maximum zwischen 500° und 600°C. Die CO₂- Menge bei 450°C wurde dem 500°C- Wert zugeschlagen, um gleiche Intervalle zu erhalten.

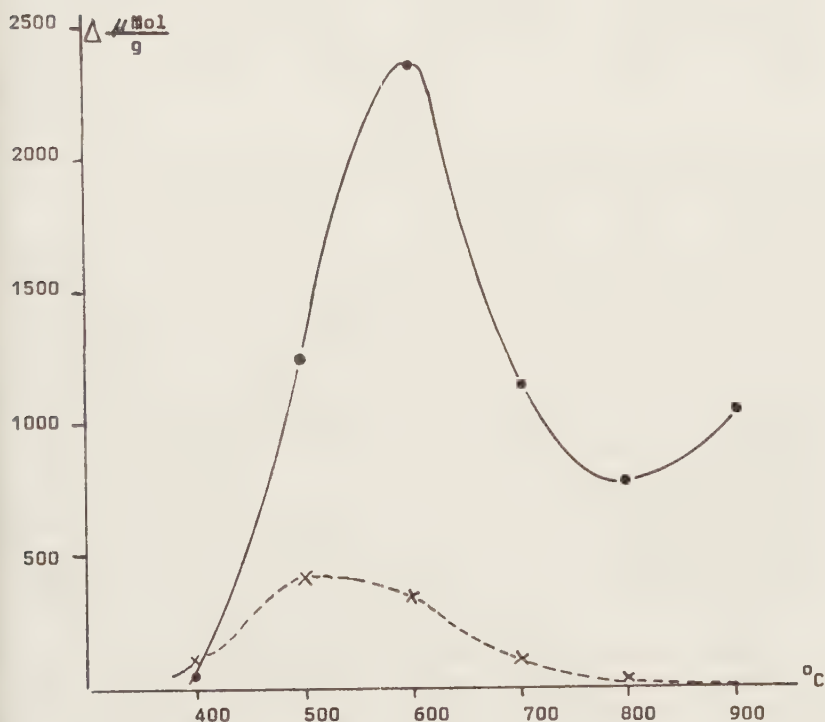


Abb. 27

Thermisches Stabilitätsprofil "Spheron 6,400(w)"

Tab. 29

CO- und CO₂-Entwicklung beim stufenweisen Erhitzen (mit langem Verweilen auf jeder Temperaturstufe) "Spheron 6, 400(w)"

T °C	CO ($\mu\text{Mol/g}$)		CO ₂ ($\mu\text{Mol/g}$)	
		Summe		Summe
300	---	---	54	54
400	48	48	56	110
450	94	142	77	187
500	1160	1302	341	528
600	2478	3780	345	873
700	1143	4923	103	976
800	769	5692	20	996
900	1043	6735	20	1016

1.2.2. Zersetzung bei schnellem Aufheizen

In einem weiteren Experiment wurde "Spheron 6,400(w)" nun in der Töpler-Apparatur schnell (in ca. einer Stunde) auf 900°C geheizt und auf dieser Temperatur 24 Stunden belassen.

Tab. 30

CO- und CO₂-Entwicklung bei der "schnellen" Erhitzung von "Spheron 6, 400(w)"

Erhitzungsdauer bis zum Erreichen der Temperatur (min)	T °C	CO ($\mu\text{Mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{Mol/g}$)
10	300	7	49
34	450	14	70
7	700	385	259
8	750	2280	750
11	800	4217	996
13	900	4771	1087

Tab. 31

Erhitzungsdauer bei 900°C (min)	T °C	CO ($\mu\text{mol/g}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)
17	900	5115	1122
37		5480	1185
1047		6533	1213
1470		6771	1235

Beim schnellen Aufheizen auf 900°C entsteht mehr CO₂ (bereits während 83 Minuten) als bei einer tagelangen stufenweisen Zersetzung. Erstaunlicherweise ist die Menge CO pro Gramm Kohlenstoff (nach 24 h bei 900°C) nahezu gleich der bei der langsamen Zersetzung gefundenen.

1.3. Thermische Zersetzung nach Reoxidation bei Raumtemperatur

Der nach der langsamen Zersetzung von "Spheron 6, 400(w)" von Oberflächenoxiden weitgehend befreite Ruß wurde bei Raumtemperatur von 20,5°C unter molekularem Sauerstoff (direkt aus der Bombe) 18 h lang stehen gelassen, danach 24 h bei 25°C im Hochvakuum entgast, und dann schnell auf 800°C in der Töpler-Apparatur aufgeheizt.

Die Gasabgabe wurde auf die neue Einwaage berechnet, nach Abzug des hohen Gewichtsverlusts von 23 % der ursprünglichen Einwaage aus dem vorangegangenen Experiment.

Nach 48 Stunden wurden 380 μmol CO und 135 μmol CO₂ pro Gramm Kohlenstoff entwickelt. Dabei verlief der Zerfall der Oberflächenoxide relativ schnell (vgl. Abb. 28).

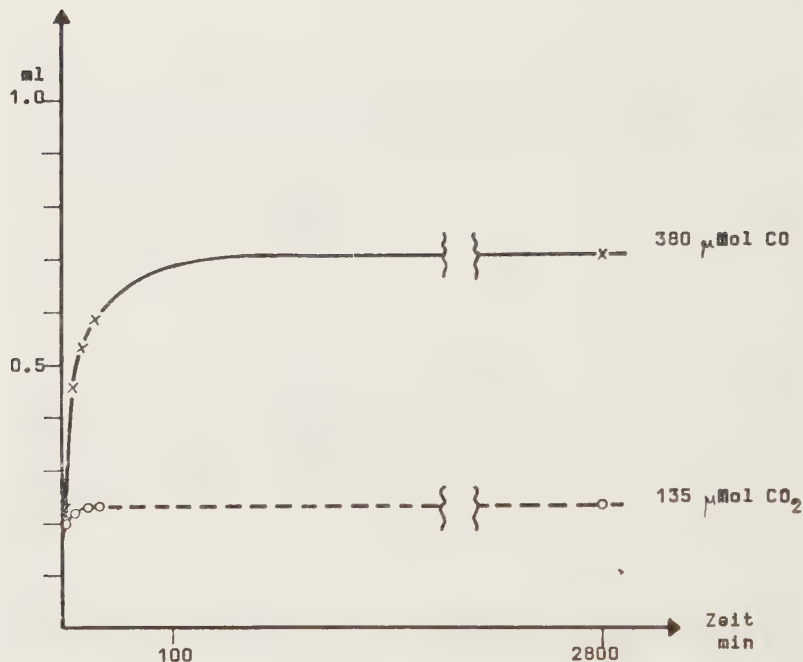


Abb. 28

Gasabgabe von "Spheron 6, reoxidiert mit O₂ bei 20,5°C"
beim Erhitzen auf 800°C

Nach erschöpfendem Entgasen bei 800°C wurde zur Zerstörung stabiler Oberflächenoxide über Nacht noch auf 900°C erhitzt, dann unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt und wiederum O₂ chemisorbiert (21 Stunden).

Die Zersetzung bei 800°C brachte nun 380 µMol CO/g und 180 µMol CO₂/g.

Nach der dritten Reoxidation (17 h) wurden bei der Zersetzung 300 µMol CO und 115 µMol CO₂ pro Gramm Kohlenstoff gefunden.

1.4. Diskussion der bisherigen Zersetzungsanalysen

Die Gasanalysen mit der Töpler- Pumpe haben den Vorteil der direkten volumetrischen Bestimmung der Gase und sind relativ genau und empfindlich.

Demgegenüber steht der Nachteil des diskontinuierlichen Betriebs, der Messungen höchstens alle zehn Minuten erlaubt, da die Pumpe gewisse Zeit zum Sammeln der Gase benötigt.

Die Oberflächenoxide der untersuchten Proben zerfallen jedoch bei Temperaturen unter 600°C noch so langsam, daß genügend Zeit zu den Messungen bleibt.

Es zeigte sich, daß sich die Gaszusammensetzung bei der Thermolyse auf einer Temperaturstufe stark mit der Zeit verändert. Meist ist die CO_2 - Abspaltung längst beendet, während die CO - Entwicklung noch in vollem Gang ist. Die Untersuchung der Kinetik wird dadurch erschwert, daß oft verschieden stabile Gruppen gleichzeitig zerfallen. Deshalb wird auf eingehende Diskussion der Daten in dieser Hinsicht verzichtet. Die Angabe von Aktivierungsenergien für die Desorption ist wohl auch nur dann sinnvoll, wenn eine Oberflächen-gruppierung bei verschiedenen Temperaturen nach dem gleichen Mechanismus zerfällt, und wird dann problematisch, wenn bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Oberflächengruppen zerfallen.

Bei "Spheron 6, 400(w)" hatte zusätzlich die Heizgeschwindigkeit einen Einfluß auf das Produktverhältnis der Pyrolyse. Anders als erwartet, entstand bei schneller Zersetzung mehr CO_2 als bei langem Verweilen auf Temperaturstufen von 500° , 600° , 700° , 800° und 900°C . (vgl. Tab.29).

Durchläuft eine Probe mehrere Oxidations- Pyrolyse- Zyklen, so stellt sich nicht das gleiche CO/CO_2 - Verhältnis in den Zersetzungsgasen ein. Die Verhältnisse bei der Oxidation mit O_2 bei Raumtemperatur mögen nicht typisch sein, aber die Bedingungen für gleiche Behandlung in mehreren Zyklen lassen sich viel sicherer einstellen als bei höheren Temperaturen, wo der Abbrand eine zusätzliche wichtige Rolle spielt.

2. Massenspektrometrische Untersuchungen

Zur kontinuierlichen qualitativen und quantitativen Analyse der Zersetzungsprodukte der Oberflächenoxide, CO und CO₂ eignet sich besonders ein Massenspektrometer.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden Versuche mit zwei verschiedenen apparativen Anordnungen durchgeführt.

2.1. Apparatur mit Massenspektrometer und Kapazitätsmanometer

Diese Apparatur wird im Text der Kürze halber auch als "MS I" bezeichnet.

2.1.1. Aufbau und Prinzip

In der ersten Apparatur wurden die von der Kohlenstoffprobe bei höheren Temperaturen abgegebenen Gasmengen in einem größeren Volumen gesammelt, wobei ihr Total- Druck laufend über ein Kapazitätsmikromanometer registriert werden konnte. Die Zusammensetzung wurde bestimmt durch direkte Verbindung zur Ionenquelle eines Massenspektrometers, wobei zur Druckreduzierung eine gesinterte Glasfritte geeigneter Durchlässigkeit in die Vakuumleitung eingeschmolzen war.

Die zu untersuchende Probe wurde in ein Quarzrohr eingewogen und im elektrischen Ofen im Hochvakuum entgast. Zuerst wird über eine Kapillare evakuiert um ein Zerstäuben der feinteiligen Substanz sicher zu vermeiden.

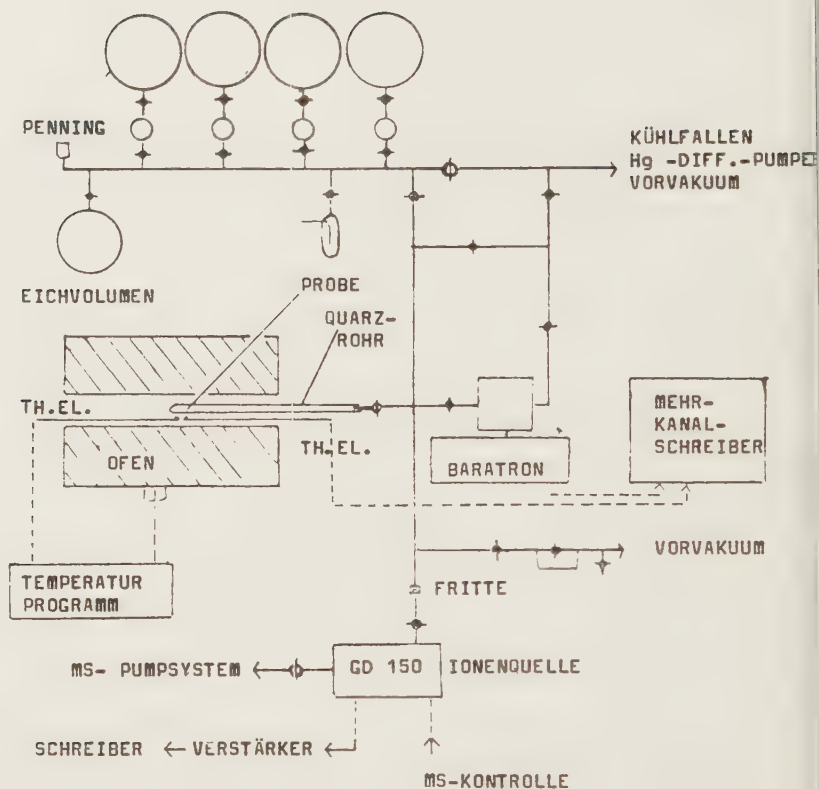


Abb. 29 a

Apparatur "MS I"

Bei einem Druck unter 0,1 Torr kann die Hauptvakuumleitung geöffnet werden. Die Entgasungsdauer betrug bis zu 20 Stunden. Die Entgasung wurde als vollständig betrachtet, wenn sich im zur Pumpe hin abgeschlossenen Vakuumsystem binnen 30 Minuten kein höherer Druck als 5×10^{-4} Torr eingestellt hatte. Der Druck wurde mit einer Penning-Röhre gemessen.

Die Vakuumanlage war jenseits der Kühlfallen ohne Glasverbindungen oder Hähne aufgebaut, die mit Schliff- Fett gedichtet wurden. Stattdessen wurden mit Teflon und Viton gedichtete Bauteile der Firma Young (Acton), England verwendet.

Zur thermischen Zersetzung konnte die Probe im elektrischen Rohr-Ofen aufgeheizt werden, dessen Temperatur mittels eines Ni/CrNi-Thermoelements über einen PANTATHERM- Regler der Firma Gossen eingestellt wurde. Verschiedene lineare Aufheizprogramme konnten über einen Regler der Firma WITHOF gesteuert werden. Die Temperatur des Ofens wurde laufend durch Messung der Thermospannung eines Fe- Konstantan- oder Ni/CrNi- Thermoelements auf einem Mehrkanal- Punktschreiber der Firma JOENS registriert.

Die aus der Probe abgespaltenen Gase wurden in einem genau bestimmten Volumen gesammelt, das durch Zuschaltung mehrerer Vorratskolben variiert werden konnte. Der Druck in diesem System wurde durch ein Kapazitätsmikromanometer (BARATRON, MKS Instruments, Type 144 H-100) mit umschaltbaren Meßbereichen von 10^{-4} Torr bis 300 Torr, gemessen. Auch dieser Meßwert wurde laufend registriert.

An dieses System war das Massenspektrometer (Varian-MAT GD 150) über eine Fritte zur Druckreduzierung direkt angeschlossen.

Für quantitative Messungen an diesem System war eine Reihe von Eichungen nötig.

2.1.2. Eichmessungen

2.1.2.1. Einstellung und Prüfung des BARATRON- Mikromanometers

Anstelle des Quarzrohres wurde an das System ein Kühlfinger angesetzt, der mit destilliertem Wasser gefüllt war, das durch mehrmaliges Ausfrieren im Vakuum sorgfältig entgast wurde. Der Dampfdruck des Wassers kann durch Variation seiner Temperatur in einem Bereich zwischen 0,2 und 20 Torr genau eingestellt werden. Dazu wurde ein Kryostat der Firma MGW LAUDA (Temperaturfehler: $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$) verwendet.

Die am BARATRON- Meßgerät angezeigten Drucke wurden auf die aus Tabellen (90) erhältlichen H_2O - Dampfdrucke abgeglichen. Beim vorliegenden Gerät zeigte sich schon ohne Abgleich recht gute Übereinstimmung, wenn lange genug auf die Einstellung von Temperatur und Druckgleichgewicht gewartet wurde.

Volumeneichung:

Ein Kolben (Bezeichnung: Eichvolumen) wurde mit H_2O ausgelitert. Die Volumina der übrigen interessierenden Systeme ergeben sich nach den Gasgesetzen, wenn aus dem Eichkolben Luft von einem vorher gemessenen Druck in das betreffende System expandiert wird. Der Fehler der Volumeneichung wird durch die Ablesegenauigkeit am BARATRON (ca. 1%) bestimmt. Deshalb wurde der Mittelwert aus fünf Messungen herangezogen.

Die verwendeten Volumina betrugen 475 ml, 725 ml und 1017 ml.

2.1.2.2. Eichung des Massenspektrometers

Die Höhe eines Massenpeaks (Ionenstromstärke) ist abhängig von einer Vielzahl von Parametern:

- a) Ionisierungsbedingungen: Elektronenstrom
Elektronenenergie
Temperatur in der Ionenquelle
- b) Einstellung der Ionenoptik: Spannungen an Linsen und Blenden
Quellenspalt
Auffängerspalt
Magnetfeldstärke
- c) vom Partialdruck der gemessenen Gase und deren Ionisierungswahrscheinlichkeit

Die unter a) und b) angeführten "Variablen" werden optimal eingestellt, und dann konstant gehalten. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts in der Ionenquelle dauert etwa 20 bis 30 Minuten, weshalb mit einer Messung nie sofort begonnen werden kann.

Der Partialdruck in der Ionenquelle ist eine Funktion der Pumpleistung und der Geschwindigkeit des Gaseinstromes ("Leckrate").

Für jede Masse muß der Partialdruck in der Ionenquelle proportional sein dem Partialdruck im Vorratssystem außerhalb des Massenspektrometers.

Bei Verwendung einer Glassinterfritte ist damit zu rechnen, daß bei der Kapillardiffusion eine Bevorzugung der leichteren Molekülsorte eintritt, und demzufolge, bei gleichem Druck im Vorratsvolumen, in der Ionenquelle ein höherer Partialdruck entsteht, und somit ein größerer Massenpeak.

Ist der Gasdurchsatz durch die Fritte erheblich, so erfolgt im Vorratssystem eine Verarmung an leichteren, eine Anreicherung an schweren Gasmolekülen. Die Zusammensetzung eines Gasgemisches würde durch die Messung verändert.

Die Durchlässigkeit der verwendeten Fritte ist aber durch das Tempern so stark herabgesetzt worden, daß in 24 h praktisch keine Druckabnahme feststellbar ist (z.B. von 0,945 Torr auf 0,93 Torr, was aber auch von Temperaturschwankungen herrühren kann). Eine Veränderung der Gaszusammensetzung im Vorratsraum kann nicht eintreten.

Um aus der Höhe eines Massenpeaks den zugehörigen Partialdruck im System berechnen zu können, wurden für H_2O , CO , O_2 und CO_2 Eichungen durchgeführt.

Massenspektren der jeweils reinen Gase bei verschiedenen Drucken ergaben folgende Eichwerte:

Für Elektronenstrom: 25 . A

Ionenstrom- Meßbereich: 0,1 V

gilt:

18 (H_2O)	220 Skt/Torr
28 (CO)	265 Skt/Torr
32 (O_2)	125 Skt/Torr
44 (CO_2)	140 Skt/Torr

Im Bereich von 10^{-2} bis 15 Torr war die Anzeige dem Druck proportional.

Um jedem Massenspektrum die entsprechende Proben temperatur zuordnen zu können, müssen die Registrierpapierrollen vom Massenspektrometer und vom Mehrkanalpunktschreiber (Baratron und Thermoelemente) beide mit einer Zeitskala versehen werden. Deshalb ist die Einschaltzeit festzuhalten, und von Zeit zu Zeit Eichmarken gleichzeitig auf beide Registrierpapiere aufzubringen, um eventuelle Gangunregelmäßigkeiten im Papiervorschub bei einer Auswertung ausgleichen zu können.

Auswertung:

Die Temperatur wird in Abhängigkeit der Experimentzeitkoordinate aufgetragen. Massenspektren werden als erstes gegen die vor und nach

jedem Experiment gemessenen Untergrundspektren korrigiert. Die Peak- Höhen werden mit den angegebenen Eichwerten in die Partialdrucke im System umgerechnet. Nach den Gasgesetzen ergibt sich, nach Korrektur auf Normalbedingungen, Gasvolumen und Anzahl der Mole des betreffenden Gases im System. Division durch die Einwaage liefert Mol/g; meist werden μ Mol/g angegeben.

Die von der Probe bis zur Temperatur T abgegebene Gasmenge wird gegen T- aufgetragen. Anschaulicher ist meist jedoch ein differentielltes Diagramm, das die gelieferte Gasmenge pro Zeitintervall (=Temperaturintervall) zeigt. Hierbei muß jedoch von einer streng linearen Heizrate ausgegangen werden, was sich in den meisten Fällen nur angenähert verwirklichen ließ, da die Regelcharakteristik (an- aus) des Temperaturprogrammierers einen gewellten Temperaturverlauf ergibt. Durch Anpassung der in den Ofen eingespeisten Leistung mittels eines Thyristorreglers an die jeweilige Ofentemperatur läßt sich die Temperaturkurve $T=f(t)$ glätten, was jedoch ständige Aufmerksamkeit und etwas Intuition erfordert. Durch Abweichungen von der Konstanz der Heizgeschwindigkeit kann sich aber die Zersetzungsgeschwindigkeit stark ändern, und im differentiellen Diagramm ein verwirrendes Bild liefern. Zudem nimmt die Meßgenauigkeit natürlich mit steigendem Druck im System ab. Eine Zunahme von 0,1 auf 0,2 Torr ist, wegen der Umschaltbarkeit der Meßbereiche, absolut viel genauer meßbar, als eine Zunahme von 10,1 auf 10,2 Torr. Dieser Mangel der Meßmethode wird teilweise kompensiert durch den Umstand, daß nach längerer Versuchszeit, d.h. bei höherer Temperatur auch die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend größer geworden ist.

Ein höherer Gasdruck im System mit der geheizten Probe könnte natürlich die Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber der im Vakuum verändern. Ebenso besteht die Gefahr der Verfälschung der Ergebnisse durch Sekundärreaktion, z.B. von CO_2 oder H_2O mit der geheizten Probe. Deshalb wurde in einzelnen Fällen, wenn die Hauptmenge Wasser und Kohlendioxid bereits abgespalten war, das Aufheizen unter-

brochen, die Temperatur der Probe um 50⁰- 100⁰C gesenkt und die gebildeten Gase schnell abgepumpt. Hierbei zeigte sich, daß die Unterschiede bezüglich der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 1-10 Torr und im Hochvakuum bei diesen Versuchen praktisch vernachlässigt werden konnten.

2.2. Apparatur mit Mikrowaage und direktem Einlaß ins Massenspektrometer ⁺

Diese Apparatur wird im Text der Kürze halber auch mit "MS II" bezeichnet.

2.2.1. Prinzip

Die Proben wurden in einem Vakuumsystem (Abb. 29) erhitzt, daß mit einem Vakuum- Mikrowägekopf (C.I.Electronics, Mark II) ausgerüstet und mit einem Massenspektrometer (Vacuum Generators Micromass 6) verbunden war.

Die Temperatur des elektrischen Ofens wurde mit einem Platin- Widerstandsthermometer gemessen und über eine linear programmierte Kontrolleinheit (SIRECT) gesteuert. Damit konnte die Aufheizgeschwindigkeit sehr gut konstant gehalten werden. Die Temperatur konnte über die Thermospannung eines Chromel/Alumel- Thermoelements an einem Digitalvoltmeter abgelesen werden. Bei den einzelnen Proben wurden verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten getestet.

⁺) Die Versuche mit dieser Apparatur wurden während eines Forschungsaufenthalts im Labor von Dr.H.Marsh (Northern Coke Research Laboratories, School of Chemistry, University of Newcastle- upon- Tyne) durchgeführt.

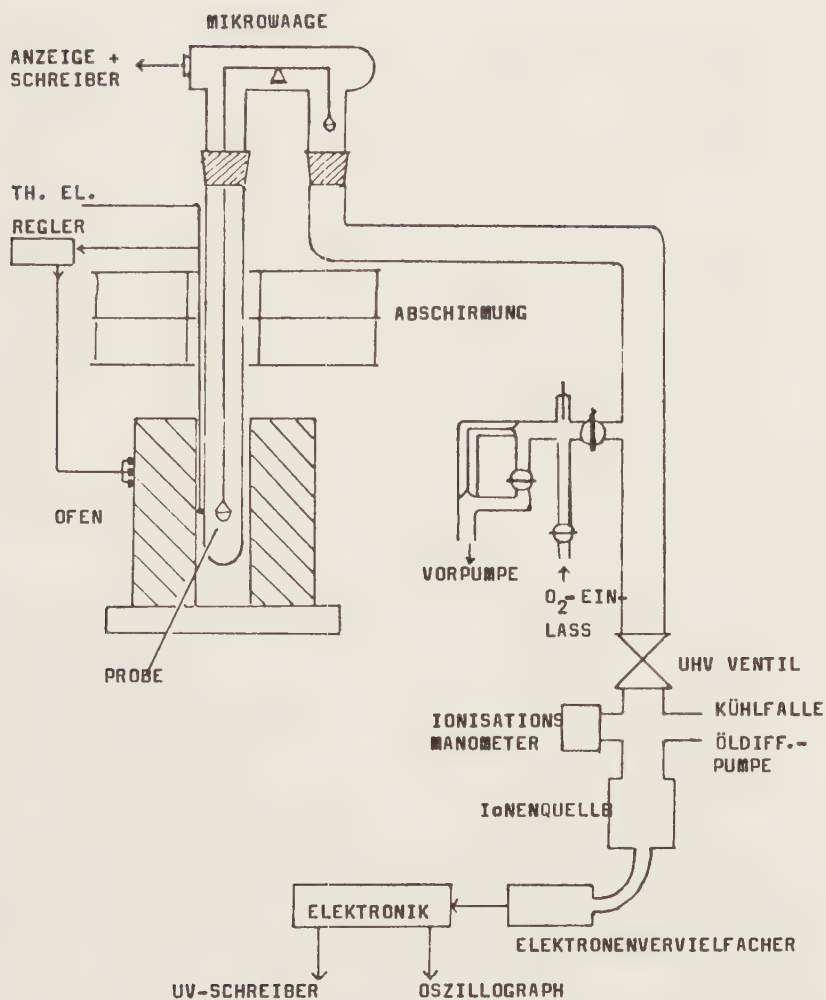


Abb. 29 b

Apparatur "MS II"

Die Probe wurde in einem Quarzschälchen erhitzt, das mit einem Quarzfaden am Waagebalken der Mikrowaage aufgehängt war. Das Vakuumsystem bestand je nach Erfordernis aus Quarzglas, Pyrexglas, oder, in der Nähe des Massenspektrometers, aus Edelstahl. Drei Schläufe und ein Hahn waren die einzigen Verbindungen, die mit einem Silicon-Hochvakuumfett gedichtet wurden, das auf etwa 100°C mit dem Föhn erhitzt worden war, um adsorbierte oder okkludierte flüchtige Bestandteile auszutreiben. Die anderen Verbindungen waren Glas-Metall (vacon)-Übergänge und Edelstahlfansche mit Kupferdichtungen.

Das System konnte über eine Kapillare vorevakuiert werden. Unterhalb 0,1 Torr wurde vorsichtig das Ventil zum Massenspektrometer geöffnet. Der Druck im Massenspektrometer wurde an einem Ionisationsmanometer gemessen.

Die Mikrowaage hatte fünf Empfindlichkeitsbereiche

I: 0- 25 μ g, II: 0- 250 μ g, III: 0- 2,5 mg

IV: 0- 10 mg, V: 0- 100 mg

Durch Gegengewichte wurde das Gewicht der Probe weitgehend kompensiert. Durch Aufhängung der Probe auf der Tara-Seite konnten Gewichtsverluste der Probe als Gewichtszunahme registriert werden. Auf diese Art konnte in einem empfindlicheren Bereich gearbeitet werden als es das Gewicht der Probe erlaubt hätte, denn elektronisch konnten an dieser Waage nur 1- 2 mg unterdrückt werden.

Die Gegengewichte bestanden aus Glaskügelchen oder Metallstücken. Der Bereich III war der empfindlichste Maßbereich, der benutzt werden konnte. Hier war eine Ablesegenauigkeit von $\pm 5 \mu$ g am Schreiber (Brown- Honeywell) möglich.

Das Massenspektrometer war direkt, ohne Zwischenschaltung druckreduzierender Bauteile (wie Kapillaren oder Lecks), an das Vakuumsystem angeschlossen. Es arbeitete nach dem gleichen Prinzip wie das Varian MAT GD 150 (variable Elektronenbeschleunigungsspannung und konstantes Magnetfeld zur Ablenkung der gebildeten Ionen). Der Ionenstrom

wurde mit einem Sekundärelektronen- Vervielfacher gemessen.

Die Massenspektren konnten direkt auf dem Oszillographen (SOLARTRON) beobachtet werden, was die optimale Einstellung der Elektronenoptik sehr vereinfachte. Die Massendurchlaufzeiten konnten von 20 ms/Massendekade bis 1000 s/Massendekade variiert werden.

Bei hohen Durchlaufgeschwindigkeiten unter 100 ms/Massendekade verlieren Peakform und Auflösung an Qualität. Die Spektren wurden mit einem UV- Schreiber registriert. Die hohe Schreibgeschwindigkeit erlaubte die Momentaufnahme des ganzen Massenspektrums in wenigen Sekunden, sodaß nicht noch innerhalb der Spektren Zeitkorrekturen angebracht werden mußten wie beim GD 150. Drei Verstärker, die für verschiedene Signalhöhen eingestellt wurden, ermöglichten die Aufnahme des gesamten Spektrums mit maximaler Empfindlichkeit ohne Bereichsumschaltung zwischen einzelnen Peaks.

Bei dieser experimentellen Anordnung mit kontinuierlichem schnellem Abpumpen der entwickelten Gase bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit, und momentaner Aufzeichnung der Massenspektren, bestehen zwischen Peakhöhen am Massenspektrometer und der Gasabgabe aus der Probe folgende Zusammenhänge:

Die Partialdrucke der desorbierten Gase, die durch die Peak- Höhen im Massenspektrum wiedergegeben werden, sind dynamische Gleichgewichtswerte, die bestimmt sind durch die Zersetzungsgeschwindigkeit der Oberflächenoxide in die betreffende Gasmoleküle einerseits und durch die Pumpgeschwindigkeit andererseits, mit der diese entstandenen Moleküle aus dem System entfernt werden. Die Pumpgeschwindigkeit hängt bei Drucken unter 10^{-5} Torr (typische MS- Bedingungen) nicht vom Totaldruck ab, sodaß die Peak- Höhen als proportional den Zersetzungsgeschwindigkeiten angesehen werden dürfen.

Eine sinngemäße ähnliche Argumentation vertritt Redhead (91).

Dies alles setzt jedoch voraus, daß die Leckrate beträchtlich kleiner als die Zersetzungsgeschwindigkeit ist, was auch bei allen durchgeführten Experimenten sichergestellt werden konnte.

Ebenso müssen die Pumpgeschwindigkeit und der Elektronenstrom im Massenspektrometer konstant sein.

Die die Gasmoleküle in der Ionenquelle ionisierenden Elektronen treffen auf eine Elektrode, den Elektronenauffänger. Der dabei resultierende Strom wird Elektronenstrom genannt. Elektronische Schaltkreise überwachen laufend den Elektronenstrom und regeln bei seinem Absinken die Temperatur des emittierenden Wolfram-Heizfadens höher, bis der eingestellte Sollwert wieder erreicht ist.

Der Elektronenauffänger kann, nach längerer Betriebszeit oberflächlich verschmutzt sein (Kohlenstoff-Film) und dadurch einen zu geringen Elektronenstrom trotz ausreichender Emission anzeigen. Der dann erhöhte Elektronenstrom führt zu Unregelmäßigkeiten in der Ionenstromanzeige, eben der Peakhöhe. Als zusätzlicher Ionenlieferant kommt auch das Ionisationsmanometer in Betracht, das beim benutzten Gerät nicht allzu weit von der Ionenquelle entfernt ist. Deshalb sollte es während der Messung abgeschaltet bleiben.

Untergrundspektren wurden vor und nach jedem Experiment bestimmt und von den gemessenen Werten abgezogen. Außer H_2O , das durch Strahlungserhitzung bei höheren Temperaturen von den Wänden der Apparatur desorbiert, sind die Werte fast vernachlässigbar (nur etwa 1% der Peaks bei der Zersetzung).

Die eigentliche Mikrowaage- in einem Glasgefäß- wurde durch eine dreistufige Keramikabschirmung gegen Erwärmung geschützt. Durch Montage über Gummipuffer an der Wand, wurden Erschütterungen gedämpft. Das Massenspektrometer war aus demselben Grund über einen Edelstahl-Faltenbalg mit der übrigen Apparatur verbunden.

2.3. Ergebnisse der Versuche

2.3.1. Thermische Zersetzung der Oberflächenoxide von "Eponit 32, ox VI"

Die Vorbehandlung, Oxidation und Bestimmung der sauren Gruppen dieses Präparats, wie auch Baseneintauschversuche nach Pyrolyse bei 500°C und nach Behandlung mit NaOH, sind im Kapitel C. 1.2. von S. 35 bis S. 39 beschrieben.

Mit dieser Kohlenstoffprobe wurden verschiedene Zersetzungsversuche durchgeführt.

2.3.1.1. Heizen von "Ep 32, ox VI" auf 500°C, und isotherme Zersetzung bei 500°C ("MS I").

Beim ersten Experiment wurde "Ep 32, ox VI" (Einwaage 34,1 mg) nach Entgasen bei 100°C, in Schritten von 20° (alle zehn Minuten) bis auf 500°C an der Apparatur "MS I" erhitzt, was einer Heizgeschwindigkeit von 2°min⁻¹ gleichkommt. Danach wurde die Probe 20 Stunden auf dieser Temperatur belassen und nur noch von Zeit zu Zeit die Gaszusammensetzung gemessen. Der Gasdruck über der Probe betrug am Ende des Experiments 0,7 Torr.

Die Zersetzung wurde erst ab 350°C merklich, über 400°C stieg die Gasabgabe rasch an. Bis 500°C wurden 390 µmol Gas pro Gramm C abgegeben, wobei nur bei tieferen Temperaturen CO₂ überwog. Bis 360°C war das Verhältnis CO/CO₂ etwa 0,5, wobei die Gasmengen sehr gering waren. Zwischen 400°C und 500°C stieg das Verhältnis bis auf 2. Bei der anschließenden isothermen Zersetzung wurden nochmal 750 µmol Gas/g abgespalten, insgesamt mithin 1140 µmol/g. Das CO/CO₂-Verhältnis war während der 20 h nicht konstant. Im ersten Abschnitt

(ca. sechs Stunden), in dem $480 \mu\text{Mol Gas/g}$ geliefert wurden, war das Verhältnis $2,5 : 1$. Die verbleibenden $270 \mu\text{Mol/g}$ entstanden mit annähernd gleichbleibender Geschwindigkeit im Verhältnis $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1,4$. Wohl mehr zufälligerweise war am Ende wieder ein Verhältnis von etwa $2,0$ entstanden.

Anmerkung zur Auswertung:

Die Peakhöhen waren, als die ersten beiden Versuche an der Apparatur "MS I" durchgeführt wurden, noch nicht gegen Partialdrucke im HV- System geeicht. Bevor dies nachgeholt werden konnte, wurde die Ionenquelle zerlegt und ein neuer Heizfaden eingesetzt, und die Eichung dann durchgeführt. Es wurde angenommen, daß das Verhältnis der Ionenströme Peakhöhe (CO) : Peakhöhe (CO_2) bei beiden Heizfäden unter sonst konstanten Bedingungen gleich ist. Dann lassen sich aus dem Peakhöhen- Verhältnis und der Totaldruck- Messung am BARATRON die jeweiligen Partialdrucke für CO und CO_2 , und damit ihre absoluten Mengen in Mol/g errechnen.

Aus dem Verlauf der Gasabgabe- Kurve bei etwa linearem Aufheizen (Abb. 30) ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der CO_2 - Abspaltung bei 400°C ein Maximum besitzt und dann erst bei 500°C wieder größer wird. Die Zersetzung zu CO zeigt bis 500°C ansteigende Tendenz.

Auch nach 20 Stunden ist die Gasentwicklung bei isothermer Zersetzung bei 500°C noch nicht beendet: pro Stunde bilden sich etwa $20 \mu\text{Mol CO/g}$ und $10 \mu\text{Mol CO}_2/\text{g}$. Es handelt sich offenbar um die langsame Zersetzung von Gruppen, die erst bei höherer Temperatur instabil werden. Insgesamt wurden $790 \mu\text{Mol CO/g}$ und $360 \mu\text{Mol CO}_2/\text{g}$ abgespalten.

Die Kohlenstoffprobe wurde nach dem Abkühlen evakuiert auf 5×10^{-5} Torr, dann mit Argon "belüftet", und für die Untersuchung der verbliebenen Oberflächenoxide mit der ESCA- Methode (Kap. 3.4.2.) unter Argon abgefüllt.

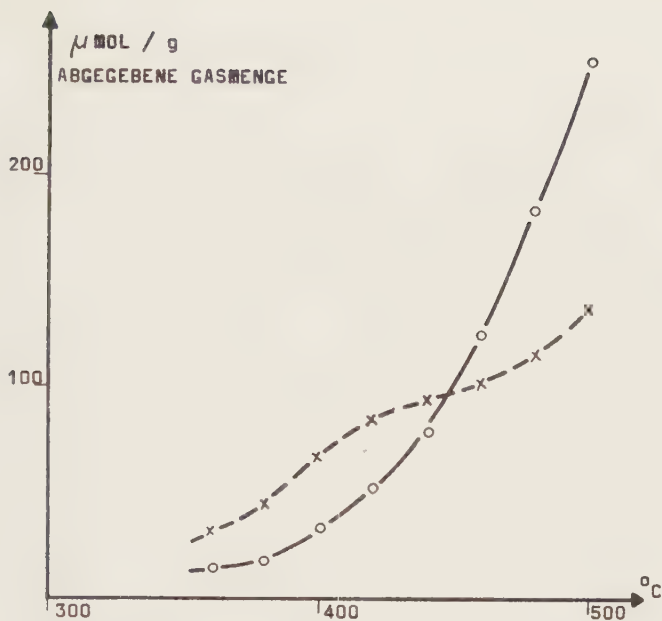


Abb. 30

Erhitzen von Eponit 32 ox VI auf 500°C (2°min^{-1})

Abgegebene Gasmenge x---x--- CO_2 in Mol/g

—○—○— CO

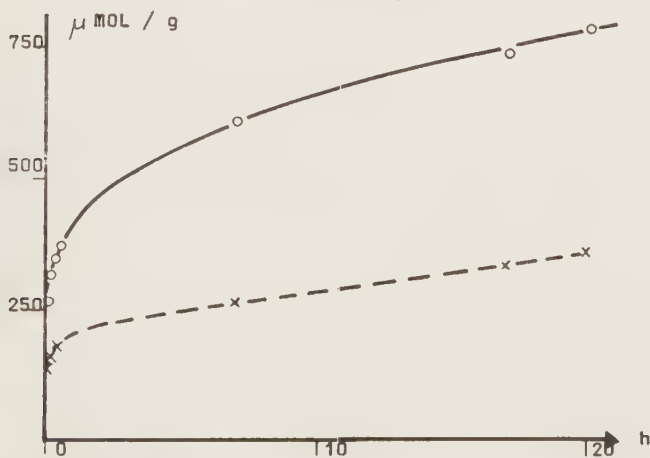


Abb. 31

Isotherme Zersetzung von Ep 32 ox VI bei 500°C

x---x--- CO_2

—○—○— CO

2.3.1.2. Schnelles Aufheizen von Eponit 32 ox VI (an "MS I")

Das zweite Experiment mit "Eponit 32 ox VI" sollte eine schnelle Pyrolyse sein, um abschätzen zu können, inwieweit das CO/CO_2 -Verhältnis von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt. Der Ofen wurde ohne Regelung aufgeheizt. Die Heizgeschwindigkeit betrug im Mittel 20°min^{-1} . Leider verlief die Zersetzung so schnell, daß für einige wichtige CO -Peaks im Bereich von 400°C bis 760°C der jeweils eingestellte Meßbereich zu empfindlich war, und so nur Angaben über Mindesthöhen gemacht werden können. Weiterhin ist für diese hohen Heizgeschwindigkeiten die Massendurchlaufzeit am GD 150 zu lange (3-4 Minuten), sodaß im Bereich 400° - 700°C nur alle 50° , 75° oder 100° ein einziges Spektrum registriert werden konnte. Einzelheiten gingen so der Beobachtung verloren.

Die CO_2 -Entwicklung konnte einigermaßen gut verfolgt werden. Es zeigte sich, daß bis zu Temperaturen um 650°C die CO_2 -Abgabe sehr rasch erfolgt, über 700°C jedoch eine ebenso rasche Abnahme des CO_2 -Peaks eintritt. Das bedeutet, daß gebildetes CO_2 mit dem Kohlenstoff weiter zu CO reagierte. Erstaunlich war die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion. So nahm der CO_2 -Peak binnen 20 Minuten um 40 % ab (vgl. Abb. 32).

Bei 960°C wurde das Aufheizen abgebrochen und die Temperatur konstant gehalten. Die Reaktion des Kohlenstoffs mit dem gebildeten CO_2 hörte nun praktisch auf und erst nach zehn Minuten war wieder eine langsame Abnahme des CO_2 -Peaks bemerkbar, verbunden mit entsprechendem Anstieg des CO -Peaks.

Folgerungen bezüglich des CO/CO_2 -Verhältnisses konnten aus diesem Versuch nicht gezogen werden.

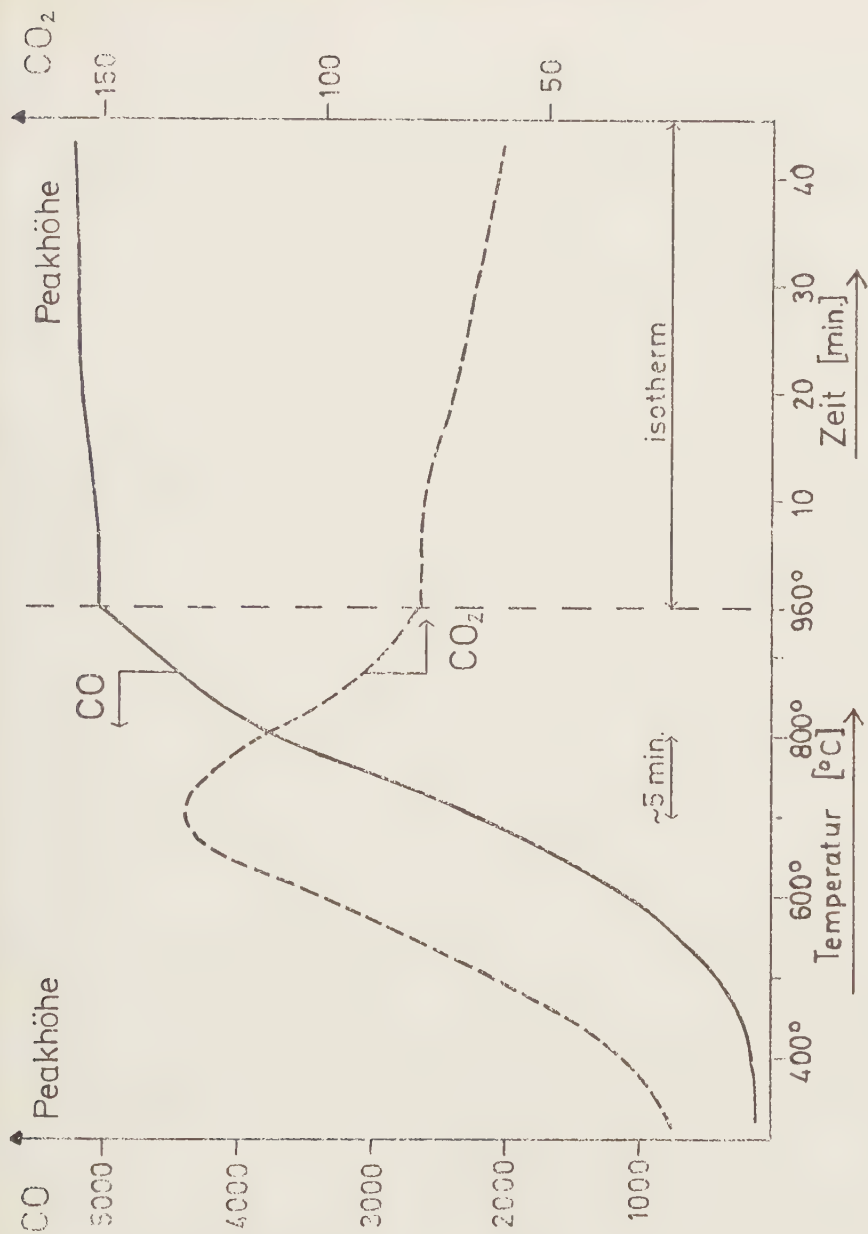


Abb. 32

Gasabgabe von "Ep 32 ox VI" beim schnellen Erhitzen an "MS I"

2.3.1.3. Temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächen- oxide von "Eponit 32 ox VI" an der Apparatur "MSII".

Insgesamt wurden drei Experimente mit dieser Substanz an der Apparatur "MSII" durchgeführt, wobei zwei jedoch hauptsächlich zur Erprobung der neuen Arbeitsmethodik dienten und einige wertvolle Erfahrungen lieferten.

Ergebnisse der Testläufe:

- a) Die Aufheizgeschwindigkeit muß äußerst konstant sein. Um anfängliches Einpendeln der Temperatur (durch Überhitzen) während des Experiments zu vermeiden, sollte mit dem temperaturprogrammierten Heizen ca 30° - 50° unterhalb des eigentlich interessierenden Bereichs begonnen werden. Die Heizgeschwindigkeit sollte auch auf die Masse und Leistung des Ofens abgestimmt sein.
- b) Aufheizgeschwindigkeit und Probengröße bzw. Menge der zu zersetzenden Oberflächenoxide, müssen in sinnvollem Verhältnis stehen. Bei zu geringer Heizgeschwindigkeit bei kleiner Probengröße gewinnen die Schwankungen des Untergrunds (=Restgasspektrum) zu sehr an Bedeutung. Bei zu hoher Heizgeschwindigkeit, oder zu großer Probe wird leicht der kritische Druck von 10^{-5} Torr überschritten.

Abgesehen von der Gefahr der Zerstörung des Heizfadens können Raumladungseffekte in der Ionenquelle die Beziehung zwischen Partialdruck und Ionenstrom undefiniert verändern. Die Massenpeaks erhalten ein dickes gedrungenes Aussehen, das mit der Auflösung des Geräts in keinem Zusammenhang steht. Um einen möglichst weiten Druckbereich zur Messung benutzen zu können, sollte deshalb der Elektronenstrom relativ niedrig eingestellt werden.

Bei einer Probe von 45 mg "Eponit 32 ox VI" liegt die günstigste Heizgeschwindigkeit bei $0,5^{\circ}\text{min}^{-1}$.

Im dritten Experiment wurde "Eponit 32 ox VI" mit $0,45^{\circ}\text{min}^{-1}$ aufgeheizt. (Die Mikrowaage war während dieses Versuchs defekt). In Abb.33 sind die korrigierten Peakhöhen gegen die Zersetzungstemperatur aufgetragen.

Man erkennt für die CO_2 - Zersetzung drei deutlich getrennte Maxima bei 230°C , 520°C und 580°C sowie eine Schulter bei 625°C . CO_2 wird aus vier Gruppen verschiedener Stabilität abgespalten.

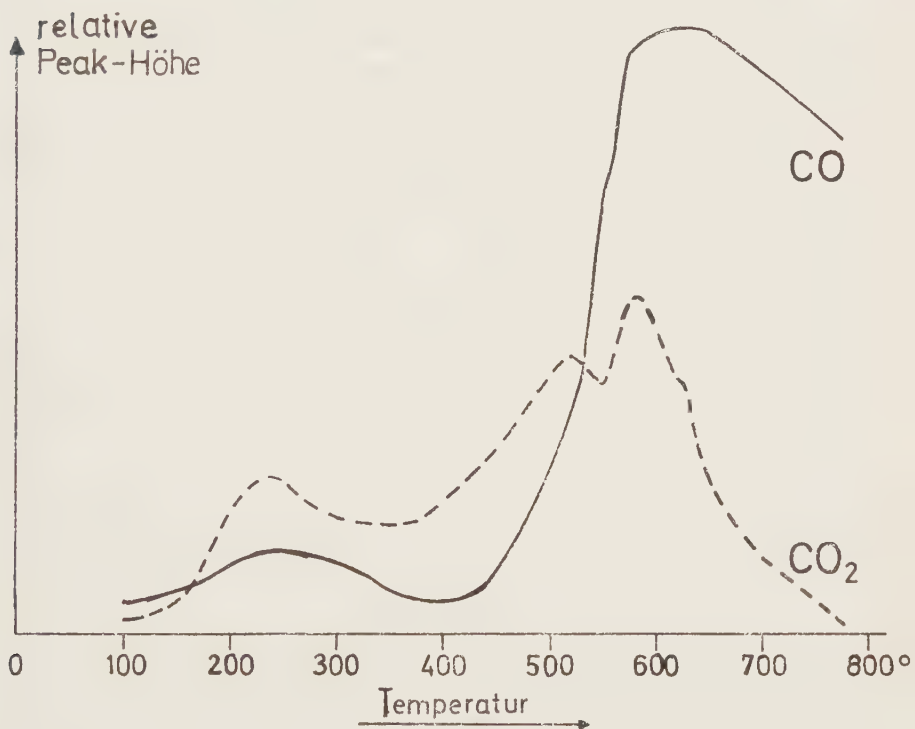


Abb. 33 Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Eponit 32 ox VI"

— CO

- - - CO_2

CO zeigt ebenfalls ein Desorptionsmaximum bei niedriger Temperatur. Dominierend ist in der Zersetzungskurve der steile Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit oberhalb von 500°C zu einem breiten Maximum zwischen 575°C und 700°C . Eine undeutlich erkennbare Schulter bei 560°C fällt mit dem Anstieg des CO_2 -Maximums zusammen.

Bei dieser Temperatur macht auch die H_2O -Entwicklung (nicht im Diagramm eingezeichnet!) einen deutlichen Sprung nach oben. Die rasche Änderung der Peakhöhe der Masse 18 ist demselben Prozeß zuzuordnen wie die steile Veränderung der anderen Massenpeaks. Quantitative Rückschlüsse sind bei dieser Meßmethode etwas gewagt, da die Bedingungen in der Ionenquelle schwer nachprüfbar sind. Aber es sei erlaubt, anzunehmen, daß der H_2O -Peak um ebenso viele Skalenteile zunimmt, wie der CO_2 -Peak. Es scheint ab 560°C eine größere Gruppierung gleichzeitig in CO, CO_2 und H_2O zu zerfallen.

2.3.2. Thermische Zersetzung reoxidierten Eponit- Proben (an der Apparatur "MS II")

Nach Beendigung des vorangegangenen Experiments mit "Eponit 32, ox VI" wurde die Probe bei 825°C 2,5 Stunden in einem Vakuum von 10^{-6} Torr ausgeheizt, unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt, und mit molekularem Sauerstoff bei 25°C begast.

Der Sauerstoff wurde zur Reinigung durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle geleitet, wobei ein Teil kondensierte, und der Rest durch den flüssigen Sauerstoff perlte. Die Oxidation wurde bei Atmosphärendruck (720 Torr) durchgeführt. Mit der Mikrowaage konnte die Adsorption des O_2 verfolgt werden (Abb. 34).

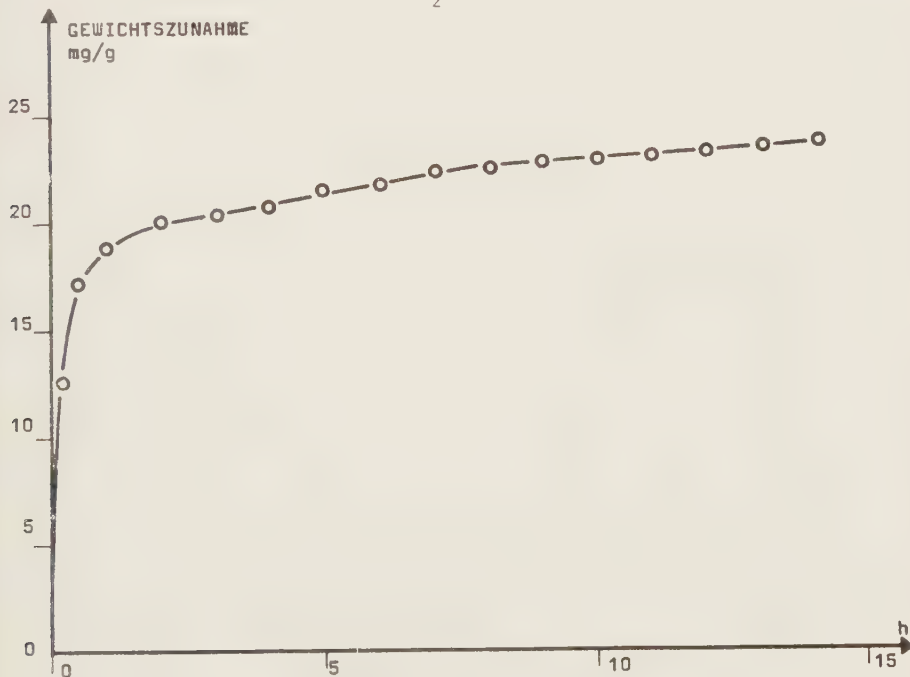


Abb. 34

Chemisorption von O_2 an ausgeheiztem Eponit 32 (825°C)
bei 25°C in Abhängigkeit von der Zeit

Erst nach 20 h läßt sich keine Gewichtsveränderung mehr feststellen. Die Zunahme beträgt dann 2,5 Gew.%. Abgesehen von dem schnellen Anstieg am Anfang lassen sich zwei verschiedene langsame Adsorptionsbereiche unterscheiden.

Beim Evakuieren bis 0,1 Torr bei 25°C werden 40 % des gebundenen Sauerstoffs (= 10 mg/g) wieder desorbiert. Die weitere Entgasung (20 h) bis 8×10^{-7} Torr bei 25°C bewirkt fast keine Gewichtsveränderung mehr. Es sind also 15 mg/g chemisorbiert worden.

Nach thermischer Zersetzung der gebildeten Oberflächenoxide bis 930°C wurde nach derselben Methode molekularer Sauerstoff, diesmal bei 100°C, chemisorbiert (20 h); und anschließend wieder die temperaturprogrammierte Zersetzung durchgeführt.*

2.3.2.1. Thermische Zersetzung von Eponit, ausgeheizt bei 625°C, ox O₂ 25°C

Das Präparat wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2,1^\circ \text{ min}^{-1}$ (125° h^{-1}) an der Apparatur "MS II" aufgeheizt, wobei Massenspektren der abgegebenen Gase und der Gewichtsverlust der Probe registriert wurden (Abb. 35 und Abb. 36).

RELATIVE PEAKHÖHE

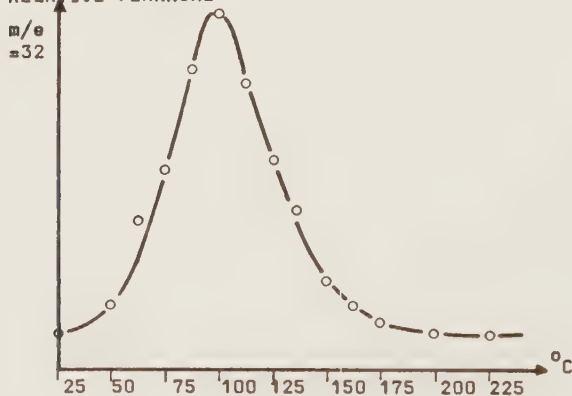


Abb. 35

Desorption von molekularem Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei "Eponit, ausgeheizt bei 625°C, ox O₂ 25°C"

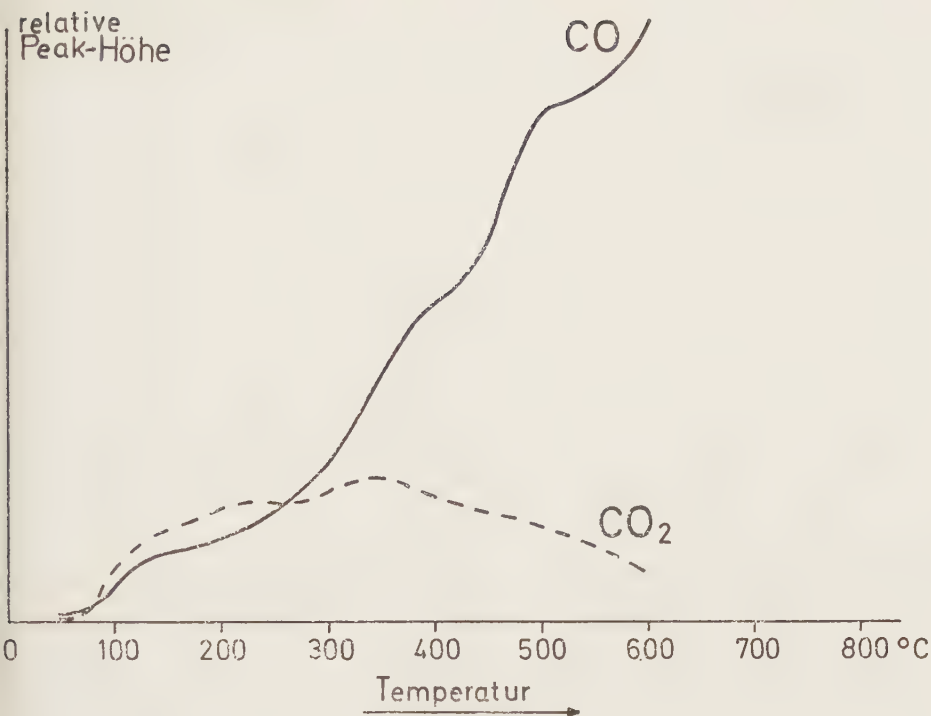


Abb. 36

Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Eponit 32, ausgeheizt bei 825°C, ox. O₂ 25°C"

Hierbei wurde auch ein Ansteigen des Massenpeaks 32 festgestellt. Molekularer Sauerstoff wurde am schnellsten bei etwa 100°C entwickelt. Jenseits von 200°C blieb der Massenpeak 32 auf einem konstanten niedrigen Wert, knapp über dem Untergrund (Abb. 36).

Die thermogravimetrische wie die massenspektrometrische Zersetzungs-kurve zeigen deutlich die Veränderung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Bei CO₂ sind zwei breite Maxima bei 220°C und 350°C ausgebildet. Drei Stufen bei 130°, 400° und 500°C sind in der CO-Kurve zu unterscheiden.

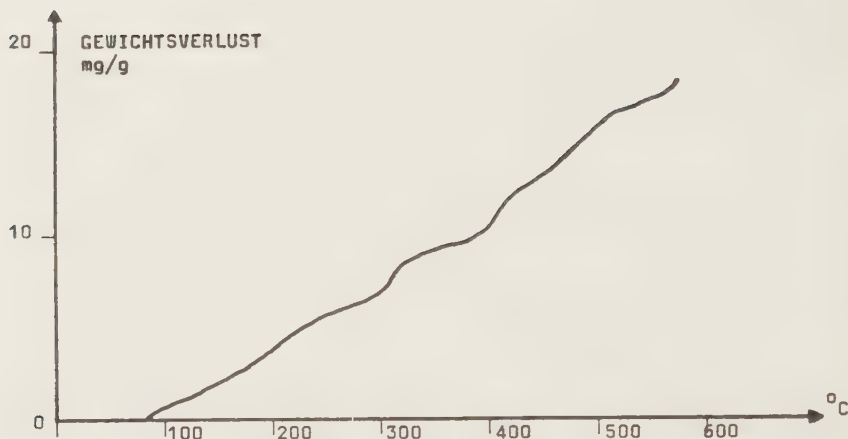


Abb. 37

Gewichtsverlust bei temperaturprogrammierter Zersetzung
($2,1^{\circ}\text{min}^{-1}$) von Eponit 32, ausgeheizt bei 25°C , ox $0,25^{\circ}\text{C}$

Die Zersetzung wurde temperaturprogrammiert bis 600°C durchgeführt. Danach wurde schnell auf 691°C , 805°C , 850°C und 980°C aufgeheizt, und bei diesen Temperaturen isotherm zersetzt. Außer bei 980°C wird in wenigen Minuten ein praktisch konstantes Endgewicht erreicht. Insgesamt wurden dabei nochmal 16 mg/g Gewichtsabnahme festgestellt, davon allein $10,5\text{ mg/g}$ bei 980°C in neun Minuten.

2.3.2.2. Thermische Zersetzung von Eponit, ausgeheizt bei 980°C , ox $0,25^{\circ}\text{C}$.

Nach der Oxidation wurde die Probe 24 h lang bei 100°C auf etwa 10^{-6} Torr entgast. Die thermische Zersetzung wurde wieder mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2,1^{\circ}\text{min}^{-1}$ (125°h^{-1}) durchgeführt.

Der Massenpeak $m/e = 32$ (O_2), der nach dem Entgasen sehr klein gewesen war, steigt beim Heizen etwas an, aber bei 200°C war die O_2 -Desorption wieder beendet.

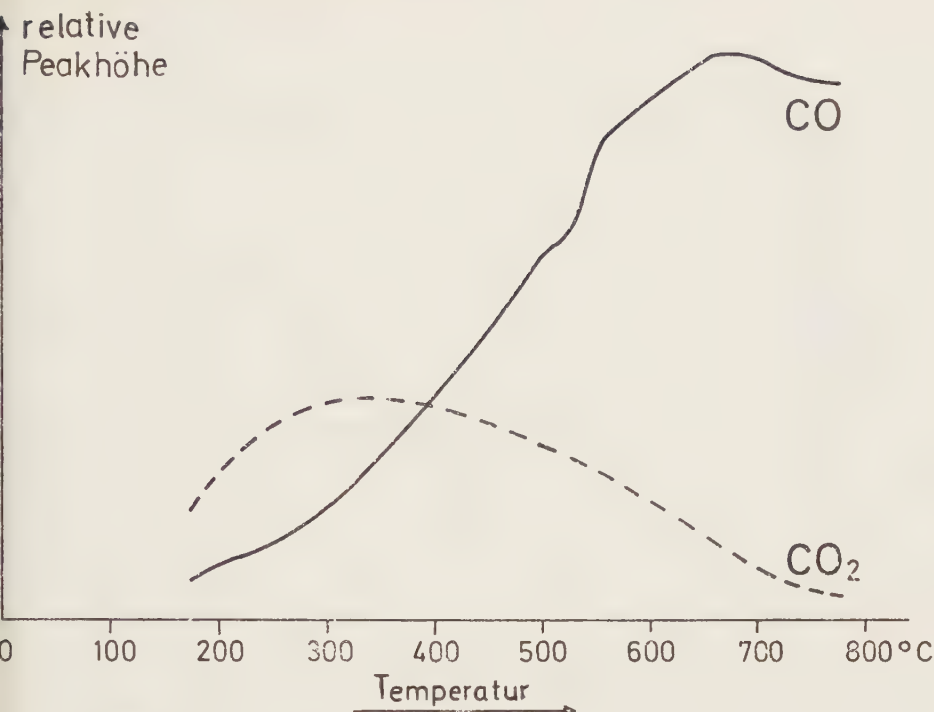


Abb. 38

Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Eponit, 980 HV, ox O₂ 100°C"

———— CO - - - - - CO₂

Die allgemeine Erscheinung der Zersetzungscurve wie auch der thermogravimetrischen Messung ist etwas gleichmäßiger als im vorangegangenen Experiment. Die Kurve für CO₂ weist nur ein Maximum zwischen 300°C und 400°C auf und fällt zu höheren Temperaturen hin langsam ab. CO wird am schnellsten bei 660°- 690°C abgespalten. Bei 500°C tritt deutlich eine Abstufung im Geschwindigkeitsprofil auf.

Verglichen mit der Zersetzung des bei 25°C oxidierten Präparats erscheinen die Kurven um 70°- 75° nach höheren Temperaturen hin verschoben. Bei der Oxidation mit O₂ bei 100°C wird mehr Oberflächenoxid gebildet, das in CO₂ zerfällt, während die CO- Zersetzungs-kurve gleich bleibt (alle Parameter der Zersetzung waren gegenüber dem vorangehenden Versuch konstant gehalten, sodaß hier ein Vergleich gut möglich ist).



Abb. 39

Gewichtsverlust bei temperaturprogrammierter Zersetzung
($2,1^{\circ}\text{min}^{-1}$) von Eponit 32, ausgeheizt bei 980°C , ox O_2 100°C

2.3.3. Thermische Zersetzung verschiedener Proben des Rußes "Spheron 6"

Verschiedene Arbeitsgruppen hatten bereits die Oberflächenoxide auf diesem Kohlenstoffpräparat untersucht (vgl. Kap. A. 3.4.)

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Gasanalyse wurden Experimente zu thermischen Zersetzung von drei verschiedenen "Spheron 6"- Proben durchgeführt.

2.3.3.1. Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Spheron 6" im Anlieferungszustand (an "MS II")

"Spheron 6" wurde der Originalverpackung der Firma Cabot Co. (USA) entnommen und 10 Stunden bei 95°C auf 4×10^{-6} Torr entgast, Anschließend wurde die Probe mit $0,21^{\circ}\text{min}^{-1}$ ($12,6^{\circ}\text{h}^{-1}$), also recht langsam an der Apparatur "MS II" aufgeheizt bis 310°C . Dieser Bereich der Zersetzung liefert einigermaßen wertvolle Informationen. Oberhalb 310°C mußten (aus technischen Gründen) schnellere Aufheizgeschwindigkeiten eingestellt werden, die die Zersetzungskurve stark veränderten.

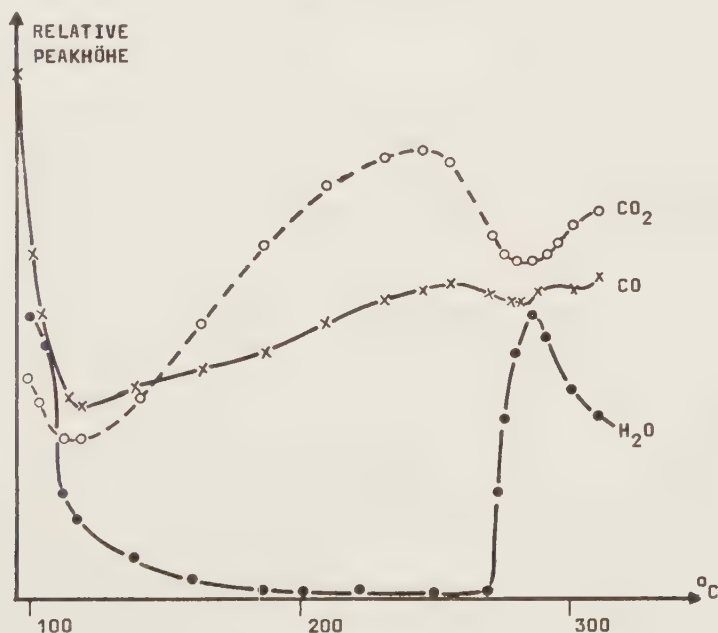


Abb. 40

Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Spheron 6", unbehandelt"
($0,21^{\circ}\text{min}^{-1}$)

---○---○--- CO_2
 —●—●— H_2O
 —x—x— CO

Im Diagramm (Abb. 40) nehmen am Beginn der Zersetzung CO , CO_2 und H_2O ktätig ab. Nach einem Minimum für CO und CO_2 bei 120°C nimmt besonders die Zersetzung zu CO_2 wieder bedeutend zu und erreicht bei etwa 240°C ein Maximum. Bei 280°C folgt ein Minimum der Desorptionsgeschwindigkeit. CO hat etwa denselben Verlauf, nur weniger deutlich ausgeprägt.

Ab 270°C steigt die Desorption von Wasser steil an und erreicht einen Spitzenwert bei 285°C (etwa im Minimum von CO und CO_2). Das scharfe Desorptionsmaximum deutet auf das Vorliegen eines wohldefinierten Bindungszustandes dieses abgespaltenen Wassers auf der gesamten Probenoberfläche hin. Eine Zuordnung, ob dieses Wasser aus funktionellen Gruppen (z.B. durch Anhydridbildung) oder nur aus einem Adsorptionszustand herrührt, kann noch nicht gemacht werden.

Wie durch Baseneintausch nach Entgasen bei 100°C und 300°C (vgl. Kap. C. 4.) gefunden wurde, nehmen beim Entgasen bei 300°C die sauren Gruppen I und IV bereits deutlich ab, während Gruppe II erst gebildet wird und Gruppe III nahezu konstant bleibt. Von den sauren Gruppen sind also bis 300°C nur I und IV an der Zersetzung beteiligt.

2.3.3.2. Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Spheron 6" oxidiert mit O_2 bei 420°C nach Entgasen bei 825°C (an "MS II")

Die Probe von "Spheron 6, Lieferzustand" wurde im Anschluß an Experiment 2.3.3.1. im Hochvakuum bei 825°C ausgeheizt, um den größten Teil der Oberflächenoxide zu entfernen. Danach wurde im Vakuum auf 420°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit Sauerstoff 5,5 Stunden lang oxidiert. Darauf wurde der Ofen entfernt, um die Probe möglichst schnell auf Raumtemperatur abzukühlen.

Die Probe wurde bei 25°C 18 h lang auf 10^{-6} Torr entgast.

Während der temperaturprogrammierten Zersetzung ($0,47^\circ\text{min}^{-1}$; 28°h^{-1})

war die Gasabgabe im Bereich bis 300°C sehr gering. Bis 200°C wurde auch molekularer Sauerstoff abgegeben, allerdings ohne Peakausbildung, sondern mit stetig fallender Geschwindigkeit.

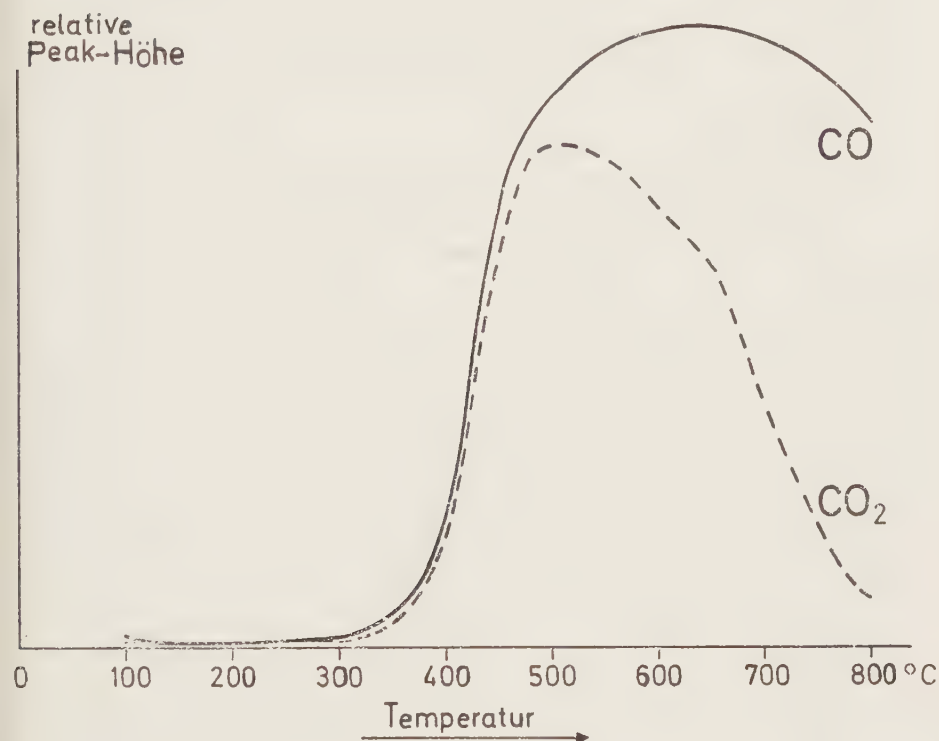


Abb. 41

Temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächenoxide
von "Spheron 6, 420°C ox, O₂"

————— CO

----- CO₂

Zwischen 310°C und 440°C stiegen die Peaks von CO und CO₂ exponentiell mit der Temperatur an.

Trägt man die Logarithmen der Peakhöhen gegen 1/T (in °K) auf, ergeben sich zwei lineare Bereiche zwischen 310°C und 350°C und, nach kurzem Übergang zwischen 370°C und 440°C.

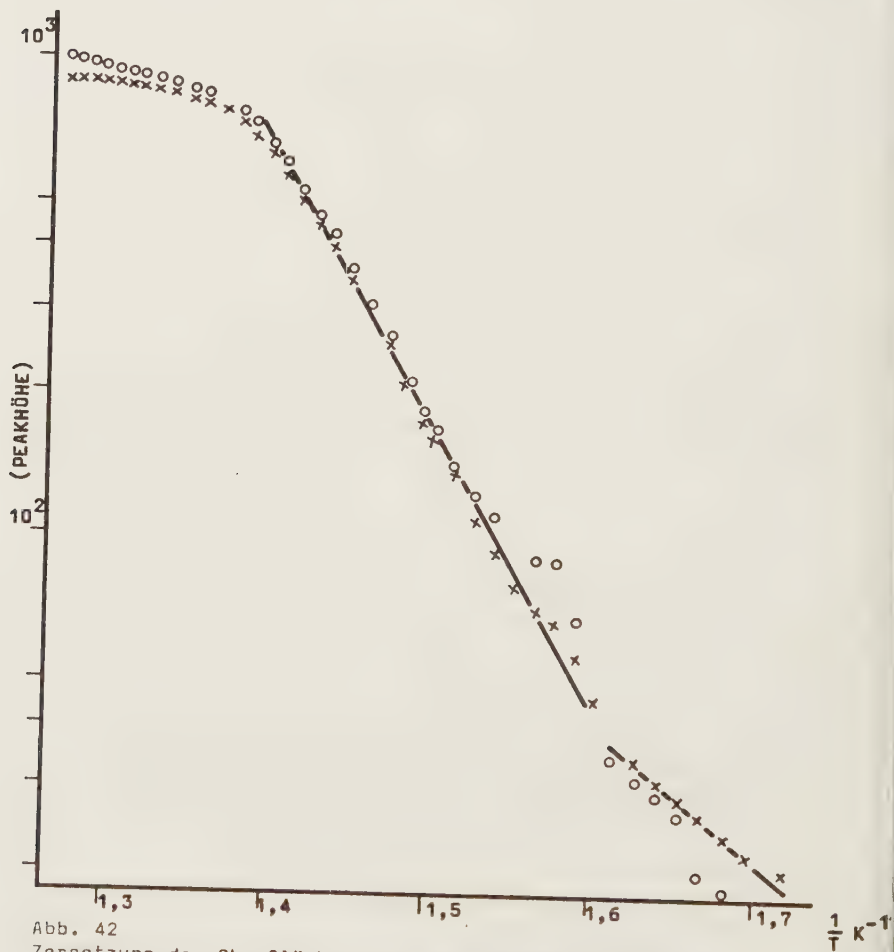


Abb. 42

Zersetzung der Oberflächenoxide von "Spheron 6, 420°C ox O₂"

Arrhenius- Diagramm: $\log(\text{Peakhöhe}) = f(1/T)$; zwischen 310 und 440°C

Dies deutet darauf hin, daß in diesen Bereichen (zu Beginn der schnelleren Zersetzung) die Aktivierungsenergie eine größere Rolle spielt als die Dichte der Belagung mit Oberflächenoxid. Die Auswertung ergibt 11,5 kcal/Mol (48,1 kJoule/Mol) für den Bereich 310⁰ - 350⁰C, und 27,5 kcal/Mol (115 kJoule/Mol) für den Bereich 370⁰ - 440⁰C. Für CO und CO₂ sind diese Energien gleich, was dem Zerfall einer größeren einheitlichen Gruppierung nahelegt.

Das Maximum der CO₂- Entwicklung wird bei 500⁰C erreicht. Danach fällt die Höhe des CO₂- Peaks langsam, ab 650⁰C schneller, und ist bei 800⁰C recht klein. Die CO- Entwicklung weist ein breites Maximum zwischen 550⁰C und 750⁰C auf.

2.3.3.3. Thermische Zersetzung von "Spheron 6, ox O₂ 420"

"Spheron 6" der bei 420⁰C im Rohrofen bis zu einem Abbrand von 37 % mit Sauerstoff oxidiert worden war (vgl. Kap. C. 4.) wurde an der Apparatur "MS I" bei verschiedenen Temperaturstufen zersetzt (Abb. 43).

Die Zersetzungszeiten auf den einzelnen Stufen waren verschieden:

300 ⁰ C	2 h
400 ⁰ C	20 h
450 ⁰ C	3 h
500 ⁰ C	22 h
600 ⁰ C	5 h
700 ⁰ C	4 h

Deshalb verdienen nicht so sehr die absoluten Mengen der gelieferten Gase (die bei anderen Zersetzungszeiten durchaus verschieden sein können), als vielmehr das gefundene CO/CO₂- Verhältnis Beachtung. Man erkennt, daß bei 500⁰C weit mehr CO₂ als CO abgespalten wird.

Bei 600⁰C ist die CO₂- Abgabe praktisch beendet. Bei den höheren Temperaturen wurde die Erhitzungsdauer beschränkt, um Verfälschungen

durch langsame Reaktion von CO_2 mit der Kohlenstoffprobe möglichst niedrig zu halten.

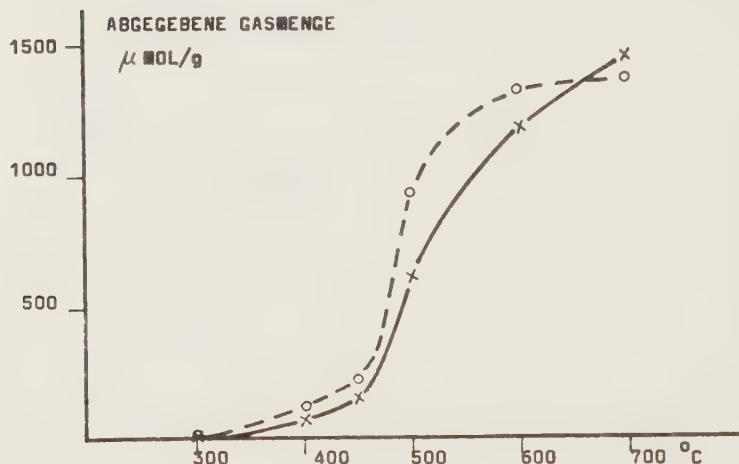


Abb. 43

Stufenweise Zersetzung von "Spheron 6, 420° ex O_2 "

-----○-----○ CO_2
 ———X———X CO

Beim Experiment mit "Spheron 6, 400 (w)", einer Probe mit ähnlichem Gehalt an aciden Gruppen, wurden an der Töpler- Pumpe bei 500°C umgekehrte Verhältnisse gefunden. (Vgl. Kap. D 1.2.1.). Der Hauptunterschied in der Art der Temperaturführung liegt in der langen Verweildauer bei 400°C (20 h) in diesem Versuch, gegenüber etwa drei Stunden bei 400°C an der Töpler- Pumpe.

Beim Baseneintausch nach Entgasen bei erhöhter Temperatur (vgl. Kap. C 4.) zeigte sich, daß bei 300°C und 400°C am untersuchten Präparat Umlagerungen auftreten, die zu einer starken

Vermehrung der Gruppe I und, etwas schwächer, der Gruppe IV führen., während die Gruppe II abnimmt. Gruppe I und Gruppe IV zerfallen bei der Thermolyse in CO_2 (7).

2.3.4. Thermische Zersetzung von oxidierten "Graphon"- Proben

"Graphon", die graphitierte Version von "Spheron 6", weist eine weitgehend homogene, den (001)- Flächen des Graphits entsprechende Oberfläche auf (vgl. Kap. A 1.2.2.1.)

An einer Probe dieses graphitierten Rußes wurden nacheinander zwei Versuche zur Chemisorption von O_2 und zur Desorption von Oberflächen-oxiden durchgeführt. Die abgespaltenen CO_2 - Mengen waren dabei oft so gering, daß ihre Peaks nur von der Größenordnung der Restgas-peaks im Massenspektrometer waren, so daß quantitative Aussagen mit einem relativ großen Fehler belastet sein können.

2.3.4.1. Chemisorption bei 0,93 Torr O_2 und schnelle Desorption (an "MS I")

"Graphon" wurde bei 870°C bei 10^{-5} Torr 17 Stunden lang ausgeheizt. Darauf wurden 0,93 Torr O_2 in einem Volumen von 725 ml mit der Probe bei 400°C zur Reaktion gebracht. Nach 24 h hatte der O_2 - Partialdruck um 0,22 Torr abgenommen. Gleichzeitig entstanden 0,04 Torr CO_2 und 0,08 Torr CO. Das entspricht einer O_2 - Aufnahme von $22 \mu\text{Mol}$ pro Gramm Kohlenstoff ($44 \mu\text{-Grammatom O/g C}$).

Beim relativ schnellen Aufheizen ($\text{ca. } 8^\circ\text{min}^{-1}$) in der Apparatur "MS II" zeigte sich, daß nur wenig Oberflächenoxid unterhalb von 700°C zerfällt. Auch CO_2 , das normalerweise aus sauren Gruppen unterhalb von 700°C entwickelt wird, entstand noch bis 900°C . Die Gesamtmenge CO_2 war mit $1 \mu\text{Mol/g C}$ sehr gering; entsprechend niedrig war dann auch die Flächendichte der CO_2 - bildenden Gruppen.

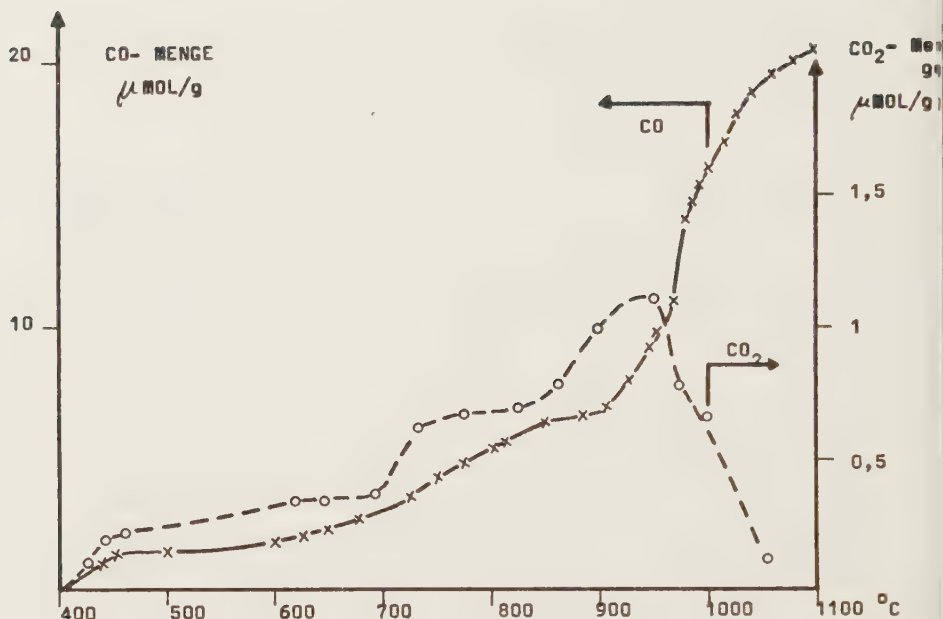


Abb. 44

Temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächenoxide (8°min^{-1})
die auf Graphon bei 400°C mit $0,93$ Torr O_2 gebildet wurden

----- CO_2
————— CO

(Die spezifische Oberfläche von Graphon beträgt $87 \text{ m}^2/\text{g}$. Davon wird aber nur ein sehr kleiner Prozentsatz von den Rändern der aromatischen Sechseckschichten gebildet).

Die CO_2 -Entwicklung zeigte zwei Maxima bei 700°C und bei 850°C - 900°C . Der zweite Peak kann auch von dem ursprünglichem Präparat stammen, das nur bei 870°C ausgeheizt wurde. Über 950°C wurde CO_2 wieder rasch verbraucht zu CO .

Die CO -Bildung wies auch zwei Maxima auf: bei 700°C - 800°C und bei 950°C - 1000°C . Die durch die Zersetzung bei 950°C entstehenden

reaktiven C- Atome an der Oberfläche setzen sich schnell mit dem vorhandenen CO_2 um. Die CO- Entwicklung ging über 1100°C hinaus.

Insgesamt wurden $21,5 \mu\text{Mol Gas/g}$ bei der Zersetzung abgegeben, was aber nur $22,5 \mu\text{-Grammatom Sauerstoff pro Gramm Kohlenstoff}$ entspricht, da ja die Hauptmenge aus CO bestand.

Nach Beendigung des Experiments wurde die Probe auf 10^{-5} Torr entgast.

2.3.4.2. Chemisorption bei 0,26 Torr und Desorption (an "MS I")

Die Graphonprobe vom vorhergegangenen Experiment wurde bei 450°C mit 265 - 270 mTorr O_2 im gleichen Vakuumsystem an der Apparatur "MS I" begast. Nach einer halben Stunde wurde die Temperatur zeitlinear ($-4,1^\circ\text{min}^{-1}$) auf 100°C gesenkt. Dabei wurden insgesamt etwa $22 \mu\text{Mol O}_2/\text{g C}$ verbraucht, im Bereich $450^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ allein $18 \mu\text{Mol O}_2$ pro Gramm Kohlenstoff.

Ein sonderbares Verhalten zeigt währenddessen der CO_2 - Partialdruck im System. Nach anfänglich steilem Anstieg (synchron mit schneller O_2 - Abnahme) traten dann periodische Schwankungen auf. Leider war die Empfindlichkeit der Partialdruckmessung über das Massenspektrometer (wegen der fest eingestellten Druckreduzierung durch die gesinterte Fritte) einfach zu niedrig, um genauere Aussagen machen zu können. Lediglich spekulativ sei die Möglichkeit betrachtet, daß gebildetes CO_2 bei tieferer Temperatur vom Kohlenstoff wieder adsorbiert wird, später aber durch O_2 von diesem Adsorptionsort wieder verdrängt und desorbiert wird. Ähnliche Effekte sind in der Literatur beschrieben (123).

Insgesamt wurden $5 \mu\text{Mol CO}_2/\text{g C}$ gebildet, so daß in der Sauerstoffbilanz $17 \mu\text{Mol}$ oder $34 \mu\text{Grammatom Sauerstoff pro Gramm auf Graphon chemisorbiert}$ sind. Beim relativ langsamen temperaturprogrammierten Aufheizen ($1,6^\circ\text{min}^{-1}$, 100°h^{-1}) der so oxidierten Probe an der Appa-

ratur "MS I" wurde zwischen 550°C und 600°C eine schwache CO₂-Entwicklung (0,7 μ Mol/g) beobachtet. Bei 600°C beträgt das Verhältnis p CO/p CO₂ etwa 2. Beim weiteren Erhitzen entsteht kein CO₂ mehr.

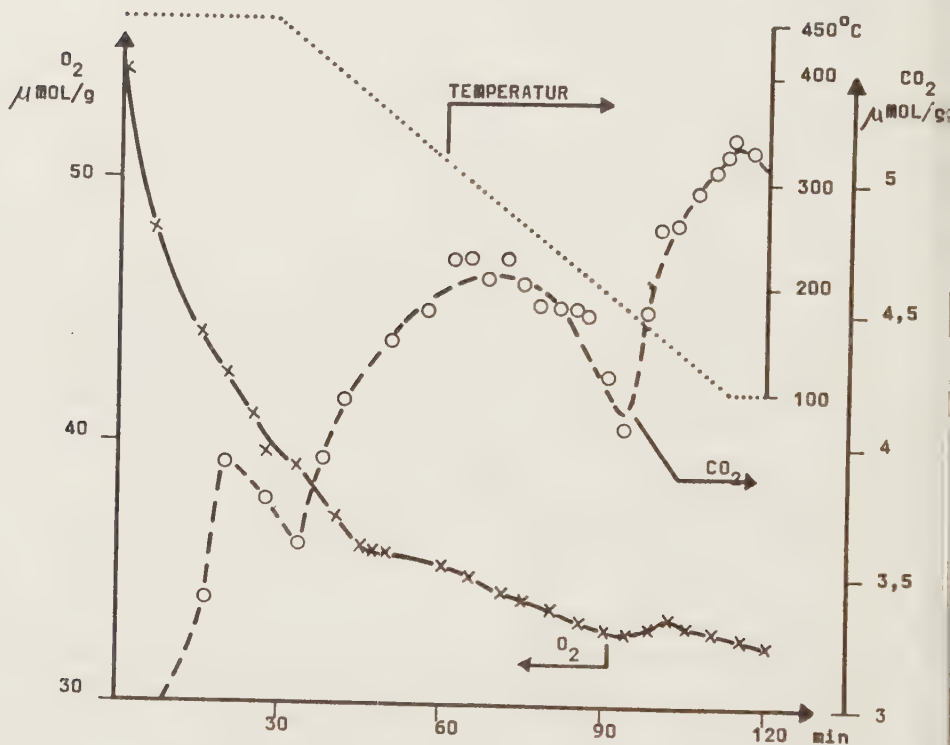


Abb. 45

Chemisorption von O₂ (265 mTorr) auf Graphon bei fallender Temperatur (450°C → 100°C)

CO wird von 500°C bis 700°C abgespalten ($2,6 \mu\text{Mol/g}$). Bei 750°C sinkt die Zersetzungsgeschwindigkeit auf 0. Über 800°C wurde nun schneller aufgeheizt (10°min^{-1}). Die Hauptmenge des CO wird bei 900°C freigesetzt ($11,5 \mu\text{Mol/g}$). Insgesamt entstehen $15,3 \mu\text{Mol CO/g C}$, woraus sich eine Gesamtabgabe von $16,7 \mu\text{-Grammatom Sauerstoff}$ errechnet. Von ca. $17 \mu\text{-Grammatom chemisorbiertem O}$ wurde also innerhalb der Meßgenauigkeit alles in den Zersetzungsgasen wiedergefunden.

2.3.5. Temperaturprogrammierte Zersetzung von "Eponit 1100 verk. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ox" (an "MS I")

Eine Probe von Eponit 1100°C verk., die in wäßriger Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidiert worden war (vgl. Kap. C. 4.) wurde an der Apparatur "MS I" mit $1,6^\circ\text{min}^{-1}$ aufgeheizt (Abb. 46). NaOxidierte Kohlenstoffpräparate zeichnen sich durch den Gehalt der doppelten Menge saurer Gruppen aus, die mit Bicarbonat neutralisierbar sind (Gruppe I), relativ zur Menge der anderen Gruppen. Diese zusätzliche Carboxylgruppe (7) ist thermische labil, weshalb sie nur bei der niedrigen Temperatur der NaOxidation erhalten bleibt.

Tatsächlich beginnt die CO_2 - Abspaltung kurz oberhalb 120°C und wird stärker bei 180°-250°C. Bis 300°C sind $730 \mu\text{Mol CO}_2$ pro Gramm Kohlenstoff entwickelt. Bei dieser Temperatur wurde schnell evakuiert um den Partialdruck an CO_2 und damit Seitenreaktionen bei höheren Temperaturen niedrig zu halten.

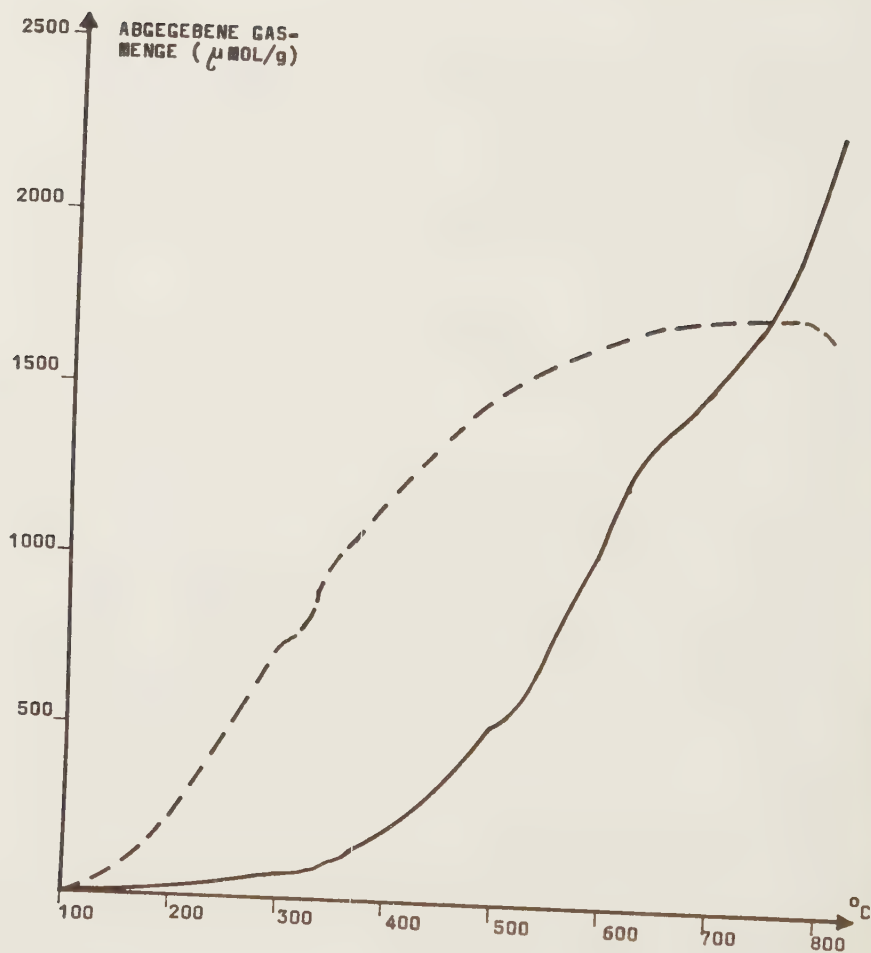


Abb. 46

Temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächenoxide
von "Eponit 1100" verk. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-ox}$ ($1,6^\circ\text{min}^{-1}$)

— CO

- - - CO₂

Ein interessantes Bild bietet, das differentielle Diagramm, das nun die Zersetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt (Abb. 47).

$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$

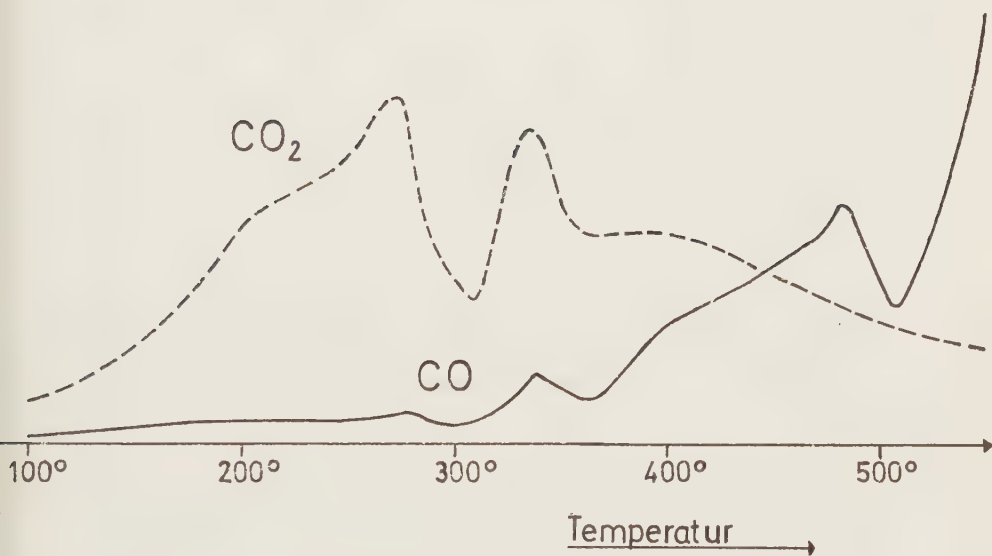


Abb. 47

Temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächenoxide von
"Eponit 1100 verk. (NH₄)₂S₂O₈ ox": Differentielles Diagramm

————— CO, ----- CO₂

Für CO_2 treten zwei deutliche Maxima auf. Die CO -Entwicklung wird stärker über 400°C mit einem Maximum bei etwa 480°C . Noch höhere Temperaturen beschleunigen die Zersetzung CO -bildender Oberflächenoxide sehr stark. Das Diagramm in Abb. 47 wurde jedoch nur bis ca. 550°C aufgetragen, weil über 600°C die Heizrate nicht mehr ganz konstant war, so daß quantitative Aussagen zu gewagt wären.

Die CO_2 -Entwicklung war bei 700°C beendet. Insgesamt wurden $1730 \mu\text{Mol CO}_2/\text{g C}$ abgespalten.

Bis 800°C entstehen $2300 \mu\text{Mol CO/g Kohlenstoff}$.

2.4. Diskussion der Zersetzungen an den Massenspektrometer-Apparaturen

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden verschiedene Methoden erprobt, über die Analyse der entwickelten Gase bei der thermischen Zersetzung der Oberflächenoxide Hinweise auf deren Aufbau zu erhalten.

In der Literatur sind einige Beispiele aufgeführt, bei denen diese Methode zu weitgehend interpretierbaren Resultaten führte. Meist handelte es sich allerdings um vergleichsweise einfache Systeme d.h. **Metalle mit chemisorbierten Gasen (93, 94, 95).**

Die Methode der Desorption bei gleitender Temperaturerhöhung nach der Adsorption (TPD = temperature programmed desorption) erlaubt, Art und Ausmaß der Adsorption auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Desorption abzuschätzen (96). Aus dem diskontinuierlichen Verlauf der Desorption lassen sich nämlich Schlüsse über die Bindungsenergie der Adsorption als Funktion der Belegungsdichte ziehen. Man erhält ein Desorptionsspektrum, das im Bereich niedriger Temperaturen durch eine Desorption von Teilchen mit einer schwachen

Adsorptionsenergie und im Bereich höherer Temperaturen durch eine Desorption von Teilchen stärkerer Adsorptionsenergie gekennzeichnet ist. Die quantitativen Zusammenhänge, insbesondere der "flash-filament"-Methode sind in einem Bericht von Ehrlich (97) abgehandelt.

Bei temperaturprogrammierter Desorption (TPD) unter Abpumpen der entstehenden Gase gestaltet sich nach Redhead (94) die Auswertung recht einfach. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Aktivierungsenergie der Desorption abschätzen über die Temperatur, bei der der Partialdruck einen maximalen Wert annimmt (die maximale Desorptionsgeschwindigkeit liegt auf der Temperaturskala geringfügig vor dem Partialdruckmaximum).

Unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung ergibt sich die Desorptionsgeschwindigkeit N ($\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$)

$$N = - \frac{d\theta}{dt} = v_1 \theta \exp - (E_d/RT) \quad (\text{Polanyi-Wigner})$$

wenn θ = Oberflächenbedeckung ($\text{Moleküle}/\text{cm}^2$)
 v_1 = ca. 10^{13} sec^{-1}
 E_d = Aktivierungsenergie der Desorption
 ist.

Für ein Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit (Ausbildung eines Peaks bei $T = T_p$) gilt:

$$\frac{dN}{dt} = 0;$$

Für ein lineares Temperaturprogramm mit $T = T_0 + \beta t$ (β = Heizrate) ergibt sich durch differenzieren:

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{v_1}{\beta} \exp \left(- \frac{E_d}{RT_p} \right);$$

Aus dieser von Redhead in (94) für verschiedene Heizgeschwindigkeiten auch graphisch dargestellten Gleichung ergibt sich bereits, daß ein Oberflächenkomplex mit einer bestimmten Aktivierungsenergie der Desorption bei hoher Heizgeschwindigkeit ein Desorptionsmaximum bei höherer Temperatur aufweist als bei niedriger Heizgeschwindigkeit.

Die gegebene Ableitung enthält notwendigerweise viele Vereinfachungen, die bei Adsorptionssystemen wie CO auf Wolframmetall nicht so sehr ins Gewicht fallen.

Für pulverförmige Adsorbentien wurde von Cvetanovic und Amenomiya (98) ein Verfahren entwickelt, bei dem die desorbierten Gase in einem Inertgasstrom (Helium) fortgeleitet und gaschromatographisch gemessen werden.

Die Autoren kommen im einfachsten Fall zur gleichen Beziehung wie (94), bei der die Desorptionsenergie nicht vom Bedeckungsgrad abhängt. Bei Annäherung an realistischere Bedingungen werden die Formeln recht kompliziert, so daß eine Auswertung der Messungen meist nur durch eine Computer-Simulation der Meßkurve ("trial and error") bei Variation der vielen Parameter möglich ist.

Andere Autoren (99) verneinen die Möglichkeit, aus temperaturprogrammierten Zersetzungen die Reaktionsordnung oder die Aktivierungsenergie ableiten zu können, so lange nicht die Heizrate β so klein ist, daß sie vernachlässigt werden darf.

Bei den Oberflächenoxiden des Kohlenstoffs sind die Verhältnisse sicher komplizierter als in den meisten früher behandelten Experimenten. Die Baseneintauschversuche lassen verschiedene, sich gegenseitig beeinflussende Oberflächengruppen erwarten, so daß einfache Gleichungen dem Problem nicht gerecht werden können. Dazu kommt fast immer das Vorliegen eines ziemlich engen Porensystems, so daß die Diffusion in den Poren geschwindigkeitsbestimmend werden kann.

Deshalb wurde die Auswertung (nach mehreren erfolglosen Versuchen) auf das Phänomenologische beschränkt, wenn nicht gerade deutliche Beziehungen zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Temperatur zu einer weitergehenden Interpretation einluden.

Bei den Versuchen an der Apparatur "MS I", bei denen die abgespaltenen Gase mit der Kohlenstoffprobe in Berührung blieben, trat bei Temperaturen über 700°C immer dann eine Reaktion des CO_2 mit der Kohlenstoffprobe auf, wenn die CO -Bildung sehr schnell war. An Graphon tritt diese Reaktion nicht bei der CO -Bildung zwischen 700° und 850°C , sondern erst bei der schnelleren Zersetzung bei 950°C auf.

Bereits Phillips et al. (25) haben diese Erscheinung beobachtet und sie auf das Entstehen einer sehr reaktiven Kohlenstoffoberfläche bei der Abspaltung von CO zurückgeführt. Diese Deutung wird gestärkt, durch die Beobachtung bei der schnellen Zersetzung von "Eponit 32, ox VI" an "MS I", daß die Reduktion des CO_2 zum Stillstand kam, als die Temperatur (bei 960°C) konstant gehalten wurde.

Die Zersetzungsversuche an der Apparatur "MS II" haben sich bei Verwendung sehr kleiner Aufheizgeschwindigkeiten als recht empfindlich erwiesen, sowohl im positiven Sinne zur Entdeckung feiner Schwankungen der Desorptionsgeschwindigkeit oder nur kurzfristig auftretender Spezies wie molekularen Sauerstoffs, als auch hinsichtlich der genauen Konstanthaltung apparativer Parameter wie Heizgeschwindigkeit oder Elektronenstrom.

Hierbei wurden an "Ep 32, ox VI" vier verschiedene Temperaturbereiche der CO_2 -Abspaltung entdeckt, während für die CO -Bildung nur ein Maximum mit vorgelagerter Schulter im Zersetzungsdiagramm gefunden wurde.

Nach der Chemisorption von O_2 bei 25°C und bei 100°C wurde nach dem gründlichen Entgasen beim Aufheizen wieder molekularer Sauerstoff unter den Desorptionsprodukten gefunden. Foord(100) beobachtete

eine ähnliche O_2 - Desorption an Polyvinylidenchlorid (PVDC)- Kohlenstoff, der bei Raumtemperatur mit O_2 oxidiert worden war. In einem Vergleichsexperiment mit Argon, dessen Atome größenmäßig mit dem Querschnitt des Sauerstoffmoleküls Übereinstimmen, konnte nach gleich langer Entgasungszeit Argon nicht mehr nachgewiesen werden.

Der molekulare Sauerstoff, dessen Desorptionsgeschwindigkeit (nach Umsetzung bei $25^\circ C$) einen relativ scharfen Peak bei $100^\circ C$ aufweist, muß also chemisorbiert gewesen sein.

Die oxidierenden Eigenschaften von Kohlenstoff in Gegenwart von Sauerstoff (siehe Kap. C. 3.) weisen auf die Existenz von O_2^- - Ionen an der Kohlenstoffoberfläche hin. O_2 wird an vielen Halbleitern unter Ionosorption zu O_2^- gebunden (96).

Die Menge des desorbierten Sauerstoffs ist sehr klein, verglichen mit der Abspaltung von CO und CO_2 bei höheren Temperaturen. Mit steigender Temperatur kann sich aber O_2^- unter Oberflächenoxidation stabilisieren, so daß die Desorption keine Aussage über die an der Oberfläche vorliegende Menge an O_2^- liefern kann.

Die Chemisorption von O_2 an Eponit, der bei $825^\circ C$ im Vakuum ausgeheizt war, verläuft bei $250^\circ C$ in drei verschiedenen schnellen Schritten. Vastola et al. (101) konnten die Kinetik der O_2 - Chemisorption an Graphon (bei $25^\circ C$ und 0,1 Torr) nur durch Annahme eines Modells mit drei unterschiedlichen Adsorptionszentren deuten.

Bei der temperaturprogrammierten Desorption wurden mindestens zwei CO_2 - Maxima und drei deutliche Abstufungen in der CO- Bildungskurve gefunden.

Nach der Chemisorption von O_2 bei $100^\circ C$ verläuft die CO_2 - Abspaltung einheitlicher. Nach Oxidation bei $25^\circ C$ und bei $100^\circ C$ sind sich die Zersetzungskurven einander aber sehr ähnlich, jedoch um $70^\circ C$ - $75^\circ C$ verschoben.

Der Verlauf der Zersetzungskurven nach Chemisorption von O_2 bei $25^\circ C$ und $100^\circ C$ ist dem Verlauf der Zersetzungskurve beim ersten Aufheizen von Graphit (50) recht ähnlich.

Die Zersetzung von Spheron 6, der bei $420^\circ C$ in der Apparatur "MS II" oxidiert wurde, zeigt zu Beginn für CO und CO_2 denselben Verlauf. Für den ansteigenden Teil der CO - und CO_2 - Peaks konnten zwei Temperaturbereiche verschiedener Aktivierungsenergie der Desorption ermittelt werden. Der Einfluß der Oberflächenbedeckung auf die Desorptionsgeschwindigkeit tritt in diesem Bereich gegenüber der Bedeutung der Temperatur zurück. Insgesamt erscheint die Zersetzung der Oberflächenoxide von "Spheron 6, $420^\circ ox$ " gleichmäßiger abzu-
laufen als von "Ep 32, ox VI". Bei "Spheron 6, $420^\circ ox$ " fehlen die CO - und CO_2 - Maxima bei ca. $250^\circ C$ völlig. Die dort zerfallenden Gruppen werden offensichtlich nur beim Abkühlen (an Luft oder O_2) langsam gebildet. Bei Spheron 6 im Lieferzustand sind diese Maxima vorhanden.

Auf Graphon, (Spheron 6, graphitiert) wird bei $400^\circ C$ nur sehr wenig Oberflächenoxid gebildet. Die Gruppen (zwei CO_2 - bildende, mindestens zwei CO - bildende) scheinen aber thermisch stabiler zu sein als auf strukturell weniger geordneten Präparaten.

Bei der Zersetzung der Oberflächenoxide des naßoxidierten Eponits wurde bis $300^\circ C$ fast nur CO_2 ($730 \mu\text{Mol/g}$) gefunden. Baseneintauschversuche ergaben eine Abnahme der Gruppe I und IV von zusammenge-
rechnet $731 \mu\text{Val/g}$.

Die Gruppe IV zerfällt also hier in CO_2 . Andererseits wurde eine Gesamtabgabe von $1370 \text{ Mol } CO_2$ gemessen, was zahlenmäßig genau nur mit der Summe von Gruppe I und Gruppe II (Na_2CO_3 - Neutralisation) übereinstimmt. Hier liegt noch eine Diskrepanz vor, die zeigt, daß das bisherige Modell der sauren Oberflächenoxide, in Form einzelner bestimmter funktioneller Gruppen, insofern einer Erweiterung bedarf, daß erklärt werden kann, wie eine als Carbonylgruppe nachgewiesene und bestimmbare Gruppe als CO_2 abgegeben werden kann. Vorläufig

fehlt diese Erklärung noch. Sie ist vermutlich in dem Vorliegen größerer Komplexe oder in Umlagerungsmöglichkeiten benachbarter Gruppen zu suchen.

Bei stufenweiser Zersetzung der Oberflächenoxide auf "ZK 24, 600⁰(w)", eines nach der Oxidation bei 600⁰C in flüssigem Stickstoff abgeschreckten Präparats (nicht eigens behandelt) wurde erst bei 500⁰C eine geringe Menge CO und CO₂ abgegeben. Die Hauptmenge der abgespaltenen Gase trat bei 600⁰C und bei höheren Temperaturen auf. Durch das schnelle Abkühlen konnte also die Bildung von weniger stabilen Oberflächenoxiden sicher unterbunden werden, so daß bei den Baseneintauschversuchen nur die bei Reaktionstemperatur tatsächlich an der Oberfläche vorhandenen sauren Gruppen erfaßt wurden.

E. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

1. Präparate

Einige ausgewählte Präparate wurden zur eingehenderen Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop betrachtet.^{*)} Alle Proben wurden zur Vermeidung elektrischer Aufladung durch "Sputtern" mit Gold in einer Schichtdicke von 200- 300 Å belegt.

1.1. Oxidierter Zucker- und Aktivkohlen

Zuckerkohle, die bei 400°C in feuchter Luft oxidiert wurde, besaß eine viel höhere Stickstoff- Adsorption (spezifische Oberfläche) als eine bei 700°C in getrockneter Luft oxidierte Zuckerkohle (vgl. S. 74). Es sollte festgestellt werden, ob die Wirkung verschiedener Behandlung an den Präparaten äußerlich zu erkennen ist.

^{*)} Die Aufnahmen in Tafel III und IV wurden von Frl. M. Iley, Electron Microscope Laboratories, School of Chemistry, University of Newcastle-upon-Tyne, (England) angefertigt. Die übrigen Bilder (Tafel I, II und V-VIII) wurden von Frau Werner, Abt. Geochemie und Lagerstättenkunde, am Institut für Allg. und Angew. Geologie der Universität München aufgenommen. Den Vorständen der betreffenden Institute oder Abteilungen, Prof. D. H. Whiffen (Newcastle) und Prof. Dr. D. D. Klemm (München) möchte ich an dieser Stelle meinen Dank sagen.

Ebenso wurde naßoxidiertes Eponit (vgl. S. 33) mit einer Eponit-Probe verglichen, die bei 420°C mit Luft oxidiert worden war (vgl. S. 35).

1.2. Reaktion von CO₂ mit Graphit

Die Wirkung von CO₂ auf Graphitkristalle bei 850°C, 1000°C und 1170°C wurde untersucht, um aus den gebildeten Oberflächenstrukturen (16) rückschließend die Vorgänge bei der Aktivierung von Kohlenstoffen besser zu charakterisieren.

1.3. Graphitierte Zuckerkohle und Aktivkohle (HT 1680°C und HT 2900°C)

Bei der untersuchten Zuckerkohle handelt es sich um ein vor vielen Jahren hergestelltes Präparat (125), das bei 3000°C graphitiert worden war. Dabei war ein Gewichtsverlust von 40,25 % aufgetreten. Die Aktivkohleproben waren "Eponit BEN, 1680°C verkocht" und "Eponit BEN, 2900°C graphitiert".

2. Anmerkungen zu den Rasterelktrenenmikroskop- Aufnahmen

2.1. Oxidierter Zuckerkohlen (Tafel I und II)

Die Zuckerkohlen liegen in ziemlich groben Körnchen mit teils konkav gewölbten Oberflächen und muscheligen Bruch vor, der von der Zerkleinerung der rohen Zuckerkohle stammt. Oft sind parallele Stufen oder Rippen auf den sonst glatten Flächen sichtbar.

Hinsichtlich der äußeren Erscheinung bestehen keine Unterschiede zwischen der bei 400°C und der bei 700°C oxidierten Probe. Es sind keine größeren Poren (über 2000 Å) entstanden. Lediglich auf den Kanten der Stufen finden sich aneinander gereiht einige Gruben (Bild II d). Diese sind möglicherweise durch katalytisch wirksame Verunreinigungen entstanden, die sich hier angereichert hatten.

2.2. Oxidierter Aktivkohlen (Tafel III und IV)

An der Aktivkohle Eponit BEN läßt sich die Struktur des Ausgangsmaterials Holz noch deutlich erkennen. Auch nach Verkokung bei 1100°C (Tafel III) oder 1250°C (Tafel IV) sieht man Abschnitte des pflanzlichen Röhrensystems.

An "Eponit 32, ox VI" (Tafel III) ist auch bei hoher Vergrößerung keine Bildung von Poren durch die Oxidation festzustellen. Die Oberfläche erscheint relativ glatt (besonders deutlich in Bild III c). Hingegen wirkt die Oberfläche von "Eponit 31, (NH₄)₂S₂O₈ ox"

(Tafel IV), insbesondere an Bruchstellen deutlich porös. Die noch erkennbaren Poren haben Durchmesser von 500- 1000 Å.

Die NaOxidation führt im Vergleich zur Oxidation bei höherer Temperatur mit O_2 , zu weiteren Poren, was auch aus der Abnahme der Stickstoff- Adsorption geschlossen wurde (102).

2.3. Reaktion von CO_2 mit Graphit (Tafel V und VI)

Bei Oxidation von Graphit mit O_2 bildet sich unter $950^\circ C$ die Lehn-sessel-, darüber die Zickzack- Begrenzung der Sechseckschichten (16, 29). Für die Reaktion von Graphit mit CO_2 ist eine entsprechende Aussage bisher nicht gemacht worden. Um Strukturmodelle von Oberflächenoxiden an aktivierten Kohlenstoffen besser diskutieren zu können, wäre die Kenntnis der bevorzugt gebildeten Form der Oberfläche von großer Hilfe.

Deshalb wurde ein ziemlich reiner Flockengraphit (Madagaskar-Flocke, 99,8 % C) im CO_2 - Strom oxidiert:

bei $850^\circ C$	24 h	(Abbrand 0,9 %)
bei $1000^\circ C$	1 h	(Abbrand 7,0 %)
bei $1170^\circ C$	0,1 h	(Abbrand n.b.)

Das CO_2 wurde zur Trocknung durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und ein P_2O_5 - Trockenrohr geleitet.

Bei $850^\circ C$ (Bild V a) ist das Ausmaß der Oxidation auch nach 24 Stunden sehr gering. Die Graphitoberfläche erscheint weitgehend glatt. Ausgehend von Zwillingslinien werden Graphitschichten abgebaut, wobei sich Schichtbegrenzungen ausbilden, die oft senkrecht zu den Zwillingskanten stehen. Vielfach aber ist keine Bevorzugung

irgendeiner kristallographischen Richtung festzustellen. Ätzgruben auf den Basisflächen werden nicht beobachtet.

Die Bilder V b, V c und V d zeigen einen Graphitkristall nach Behandlung mit CO_2 bei 1000°C . Die Schichtränder sind stark zerklüftet, und auch auf den (001)-Flächen finden sich Löcher. Öfters lassen sich die Konturen von Teilen regulärer Sechsecke erahnen. Die gebildeten Flächen stehen teils senkrecht zu den Zwillingslinien, teils laufen sie parallel zu ihnen.

Bei 1170°C schließlich führt die Reaktion bereits in wenigen Minuten zu stark angegriffenen Graphitkristallen (Bild VI a,b,c). Runde tiefe Löcher bilden sich auf den Basisflächen. Von den Kanten her werden die Graphitschichten terrassenförmig abgebaut, wobei teils runde, teils gerade Begrenzungen entstehen. Letztere sind zu den Zwillingslinien in den meisten Fällen parallel oder unter einem Winkel von 60° angeordnet.

Bei Aufnahme VI c, sieht man, daß an den Schichträndern durchgehende Löcher mit einem ziemlich einheitlichen Durchmesser von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ entstanden sind. Dies weist auf die Möglichkeit der Beteiligung von Katalysatorpartikeln an der Vergasungsreaktion hin.

Rodriguez- Reinoso et al. (103) untersuchten die Reaktion von Pyrographit mit ca. 50 Torr CO_2 bei 925°C – 1050°C und veröffentlichten ähnliche Rasterelektronenmikroskop- Aufnahmen.

Über die Art der gebildeten Oberfläche läßt sich für die Reaktion bei 850°C keine Aussage treffen. Bei höheren Temperaturen scheint eine leichte Tendenz zur bevorzugten Bildung von Löchern mit Rändern parallel zu den Zwillingslinien vorzuliegen. Dieser Befund ist aber zu wenig deutlich, als daß er verallgemeinert oder gar auf Aktivierung weniger gut geordneter Kohlenstoffe übertragen werden darf.

2.4. Graphitierte Zuckerkohle

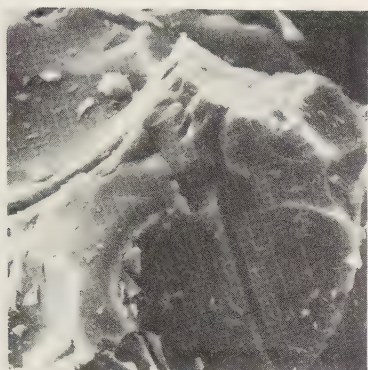
Im Gegensatz zu der auch bei höherer Auflösung glatten äußeren Oberfläche von Zuckerkohle, die bis 1100°C erhitzt wurde (vgl. Tafeln I und II), erscheint die auf 3000°C erhitzte Zuckerkohle wie ein grobporiger Schwamm. Bei der Graphitierung verlor das Präparat über 40 % seines Gewichts.

2.5. Eponit, 1680°C verk. und Eponit 2900°C graph.

Bei der Untersuchung dieser beiden Proben, als auch schon früher, an einem bei 2700°C graphitierten Eponit, fiel auf, daß ein Teil der Präparate in spiralförmigen Nadeln vorlag.

Ein besonders augenfälliges Beispiel ist in Bild VII a-c wiedergegeben. Vereinzelt wurden auch Spitzen gefunden, die an aufeinander-gesetzte Hohlkegel erinnern (Bild VII d).

Die gewundenen Nadeln scheinen alle aus dem gröberen Untergrundmaterial hervorzusprießen. Im Bild VIII b ist deutlich zu erkennen, wie aus einem gerippten annähernd runden Teilchen ein spitzer gewundener Kegel herauswächst. Praktisch alle betrachteten Objekte sind so verdreht oder gewickelt, daß zusätzliche Wicklungen nur an der Aufwuchsstelle gebildet werden können. Die Dicke der aufgewickelten Schichten liegt etwa zwischen $0,1$ und $0,4\mu$ ($1000-4000 \text{ \AA}$).



I a

50 μm



I b

10 μm



I c

5 μm

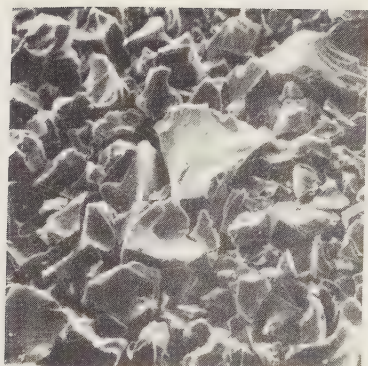


I d

2 μm

I a-d:

ZK 21, akt.verk. bei 400°C mit feuchter Luft oxidiert



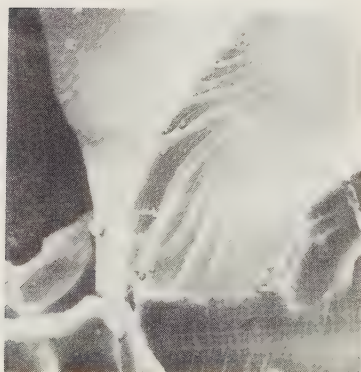
II a

200 μm



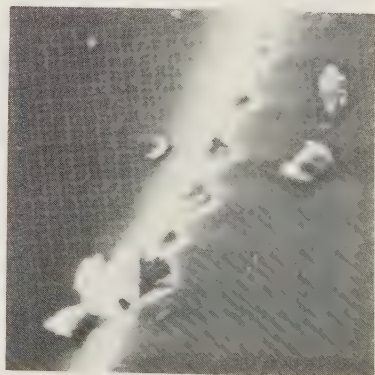
II b

100 μm



II c

50 μm



II d

2 μm



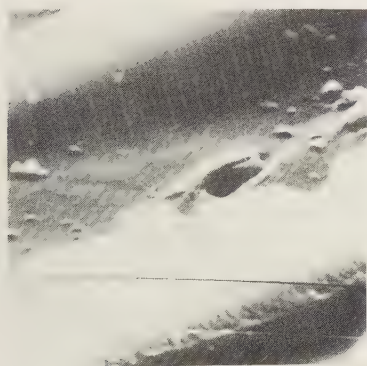
III a

50 μm



III b

10 μm



III c

2 μm



III d

2 μm

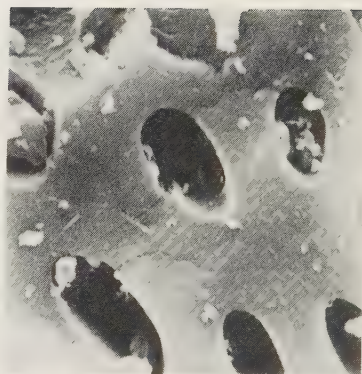
III a-d:

Eponit 32, ox VI



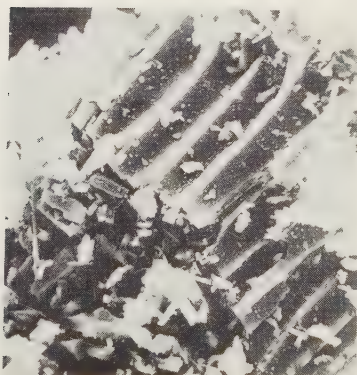
IV a

25 μm



IV b

5 μm



IV c

25 μm

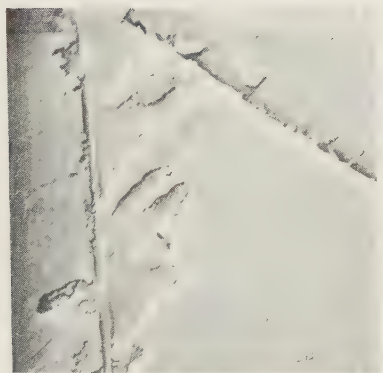


IV d

2 μm

IV a-d:

Eponit 31, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ox



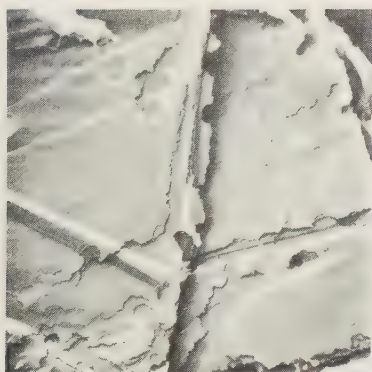
V a

25 μm



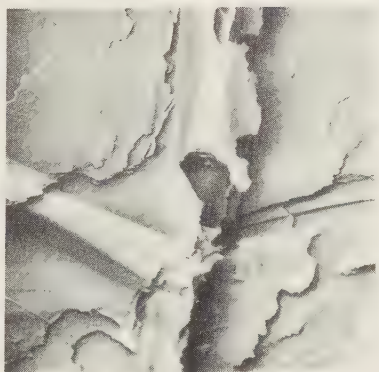
V b

200 μm



V c

100 μm



V d

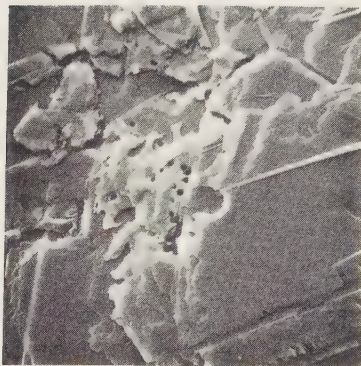
50 μm

V a:

Madagaskar- Graphit nach Behandlung mit CO_2 bei 850°C

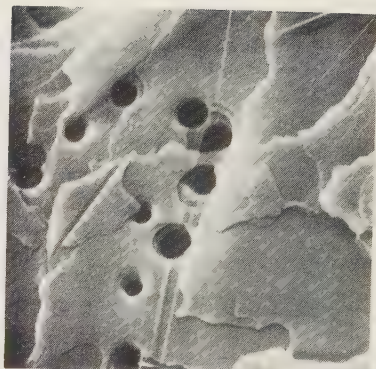
V b-d:

Madagaskar- Graphit nach Behandlung mit CO_2 bei 1000°C



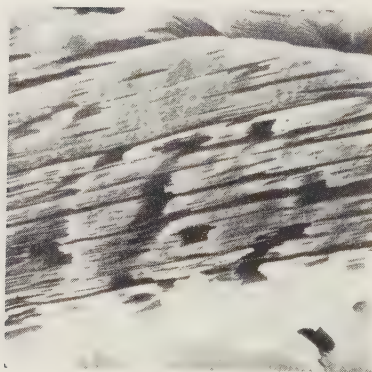
VI a

100 μm



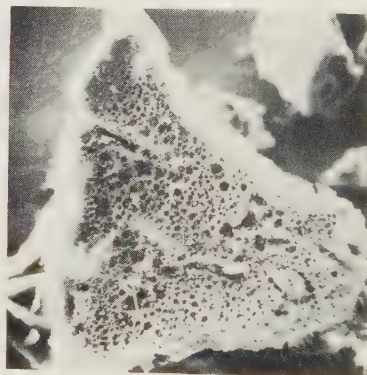
VI b

20 μm



VI c

20 μm



VI d

100 μm

VI a-c:

Madagaskar- Graphit nach Behandlung mit CO_2 bei 1170°C

VI d:

Zuckerkohle, bei 3000°C graphitisiert



VII a

10 μ m



VII b

5 μ m



VII c

2 μ m

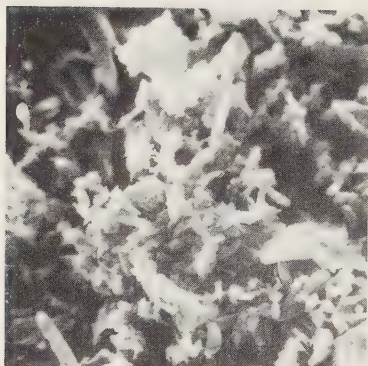


VII d

2 μ m

VII a-d:

Eponit BEN, HT 1680°C



VIII a

20 μm



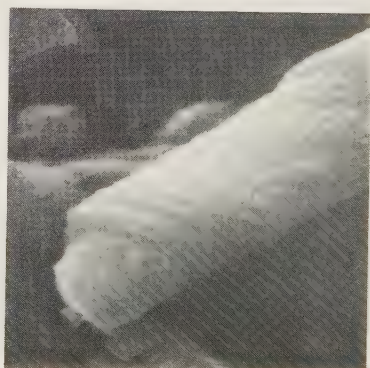
VIII b

5 μm



VIII c

2 μm



VIII d

2 μm

VIII a-d:

Eponit BEN, HT 2900°C

Außer den deutlich gewundenen Teilchen sind häufig solche Teilchen zu beobachten, die in der Form Zigarren ähneln. Zudem ist die Oberfläche der meisten Teilchen übersät mit kleinen Halbkugeln aus abgeschiedenem Kohlenstoff.

Kohlenstoff, der in Legierungen gelöst war, bildete durch Behandlung bei 2800°C ebenfalls "Zigarren" (104), deren Aufbau aus einem spiralförmig gewickelten Graphitblatt diskutiert wird. Bei der Graphitierung eines Rußes bei 2500°C entstanden ebenfalls konische Strukturen, deren Bildung ähnlich erklärt wird (105). Durch Abscheidung von Kohlenstoff in einem Lichtbogen unter hohem Inertgasdruck (90 at) wurden Graphit-Whisker erzeugt, die ebenfalls aus aufgerollten Schichten bestehen (8). Bei der Pyrolyse von Aromaten bei 1050°C fand Weisbeck (9) Graphitkristalle mit Wickelstruktur.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß bei verschiedensten Kohlenstoffen die dreidimensionale Schichtung dadurch ermöglicht wird, daß sich zweidimensionale Graphitschichten aufeinanderwickeln. Für die Aktivkohle, die bei der Herstellung keinen plastischen Bereich (Mesophase) durchlaufen hat, ist dies eine kinetisch günstige Möglichkeit zur Stapelung der Schichten, da sonst allzugroße Umgruppierungen im Kohlenstoffnetzwerk notwendig wären.

F. Untersuchungen an der Mikrowaaage

Wie schon bei den massenspektrometrischen Untersuchungen gefunden wurde, besitzt die Kohlenstoffoberfläche während der Zersetzung der Oberflächenoxide bei Temperaturen über 700°C eine erhöhte Reaktivität bei der Reduktion von CO₂.

Der Ablauf der Reaktion



wie auch der Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser wurden an der Vakuummikrowaaage verfolgt. Ergänzend wurden noch Adsorptionsisothermen von H₂O an einer oxidierten Eponit- Probe aufgenommen, die bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum entgast worden war.

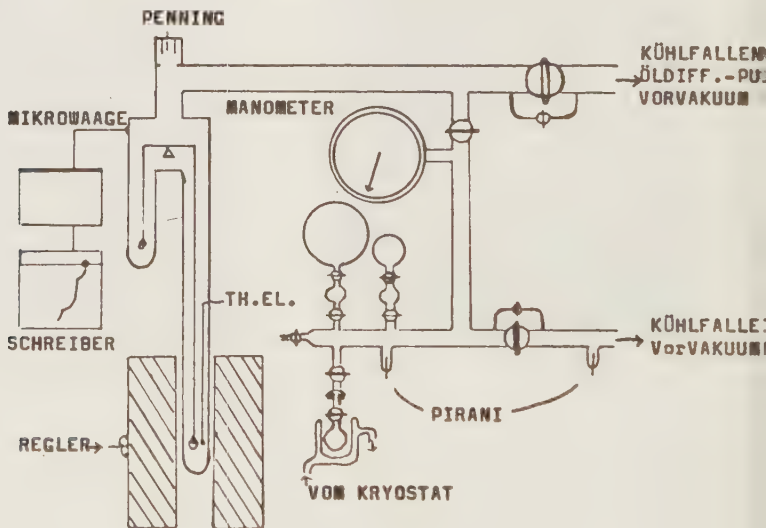


Abb. 48
Apparatur mit Mikrowaaage

Die verwendete Apparatur bestand aus einer elektrischen Mikrowaage der Fa. Sartorius, Modell 4102 die an ein Vakuumsystem angeschlossen war.

1. Reaktion von Kohlenstoff mit CO_2

Eine Probe von "Eponit 1100 verk., $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ox " wurde im Hochvakuum von 10^{-5} Torr an der Mikrowaage erhitzt bis auf 825°C . Dabei wurden die Oberflächenoxide weitgehend zersetzt. Die so vorbehandelte Probe wurde dann bei 875°C mit Kohlendioxid unter einem Druck von 6 Torr umgesetzt, und die Gewichtsabnahme mit der Zeit verfolgt (Abb. 49).

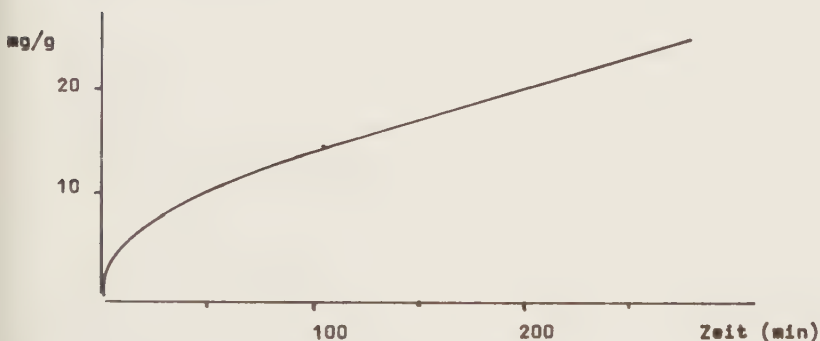


Abb. 49

Reaktion von Aktivkohle (ausgeheizt bei 825°C im HV) mit CO_2 bei 875°C

Während der ersten zehn Minuten war die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend höher als nach längeren Reaktionszeiten, wo sich eine

annähernd konstante Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit einstellte.

Die anfänglich raschere Reaktion könnte auf aktive Zentren an der Oberfläche zurückzuführen sein, die während der vorausgegangenen Zersetzung der Oberflächenoxide gebildet worden waren. Nimmt man an, daß die erhöhte Reaktivität nur auf solche Zentren zurückzuführen ist, dann ergibt sich durch Extrapolation der langsameren Zersetzung zurück auf den Beginn der Vergasungsreaktion für diese Zentren eine Menge von 0,75 m-Grammatom je Gramm Kohlenstoff, also ein Betrag, der in der Größenordnung der Mengen zersetzten Oberflächenoxids liegt.

Es ist aber bekannt (108), daß das bei dieser Reaktion gebildete CO einen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion besitzt. In der vorliegenden apparativen Anordnung wurde das CO nicht entfernt, so daß eine Geschwindigkeitsabnahme schon allein aus diesem Grund erklärt werden könnte.

2.

Reaktion von Kohlenstoff mit H₂O
=====2=

"Eponit 32, ox VI", eine Aktivkohleprobe, die im Laufe dieser Arbeit in vielen Experimenten untersucht worden war, wurde bei 700°C, 750°C und 800°C mit Wasserdampf von 20 Torr behandelt. Dabei war die Probe jeweils bei der betreffenden Temperatur im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz entgast worden. Der Wasserdampfdruck wurde über die Temperatur eines Vorratsgefäßes mit einem Kryostaten (MGW Lauda) eingestellt. An der Mikrowaage wurde die Gewichtsabnahme mit der Zeit registriert.

Bei 700°C und 750°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Anfang an konstant: Der Gewichtsverlust ergibt gegen die Zeit aufgetragen, eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht.

$$700^{\circ}\text{C} : v = 7,3 \times 10^{-8} \text{ g g}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (0,027 \% / h)}$$

$$750^{\circ}\text{C} : v = 2,4 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (0,086 \% / h)}$$

Bei 800°C nimmt die anfangs hohe Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf von Stunden langsam an. Für den quasilinearen Bereich nach zehn Stunden errechnet sich für die Reaktionsgeschwindigkeit bei

$$800^{\circ}\text{C} : v = 10^{-6} \text{ g g}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (0,36 \% / h)}.$$

In den ersten zehn Stunden beträgt der Abbrand schon über 7 %, davon 1,8 % in der ersten Stunde.

Bei der Reaktion mit H₂O bei 700°C und 750°C scheinen durch die Zersetzung besonders aktivierte C-Atome keine Rolle zu spielen. Bei 800°C weist die hohe Anfangsgeschwindigkeit auf das Vorliegen derartiger "labiler" C-Atome hin. Die Hemmung durch gebildetes CO und H₂ ist jedoch bei dem erhöhten Umsatz bei 800°C viel stärker in Betracht zu ziehen. Für jedes % Gewichtsabnahme entstehen 1,6 Torr Gas (CO und H₂).

Magne et al. (106) fanden bei der Reaktion von Graphit mit H_2O vorübergehende höhere Reaktionsgeschwindigkeiten oberhalb einer Temperatur von 738°C , die sie "labilen" Kohlenstoffatomen zuschrieben, die bei der vorhergehenden Entgasung entstanden waren. Bei 738°C und 762°C ist die Erhöhung aber nur schwach und zeitlich auf wenige Minuten begrenzt, so daß sie bei meinen Messungen bei 700°C und 750°C nicht ins Gewicht fallen dürfte.

Erst bei $800^\circ - 900^\circ\text{C}$ wird dieser Effekt bei (106) deutlicher.

Magne et al. zeigten auch, daß H_2O während der Reaktion mit C dissoziativ chemisorbiert wird.

Die Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalls dieses Oberflächenkomplexes bestimmen dann die Reaktionsgeschwindigkeiten von C mit H_2O .

3. Adsorption von Wasserdampf

"Eponit 32, ox VI" wurde im Vakuumsystem an der Mikrowaage bei verschiedenen Temperaturen von 25°C bis 600°C entgast auf 10^{-5} Torr. Anschließend wurde die Probe auf konstanter Temperatur von 25°C gehalten (Thermostat MGW Lauda) und H₂O adsorbiert.

Ursprünglich sollte untersucht werden, ob aus den "labilen" C- Atomen mit H₂O nicht schon bei tieferen Temperaturen H₂ (und vielleicht CO) entwickelt würde. Das Druckmeßgerät erwies sich als viel zu unempfindlich, um solche Fragen zu entscheiden.

Andererseits erlauben diese H₂O- Adsorptionsmessungen Rückschlüsse über die Menge der hydrophilen Gruppen an der Kohlenstoffoberfläche in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur.

Die Adsorptionsisotherme von Wasser an Aktivkohlen unterscheidet sich beträchtlich von Isothermen z.B. organischer Dämpfe. Unterhalb relativer Drücke p/p_0 von 0,4 - 0,5 bleibt die Adsorption auf geringe Werte beschränkt. Dann jedoch erfolgt ein ziemlich steiler Anstieg, der oft als Kapillarkondensation gedeutet wurde. Letzteres aber würde implizieren, daß der Kapillarkondensation keine Schichtadsorption voraus ginge.

Folgt man der Interpretation von Dubinin (107), so handelt es sich bei dem steilen Anstieg im Bereich von $p/p_0 = 0,5$ um die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht, also einen Prozeß, der der Kapillarkondensation vorausgeht, und gegen Ende des Anstiegs gleitend in letztere übergehen kann.

Die Adsorption von Wasser kann a) an primären Adsorptionszentren (hydrophilen Gruppen), b) an adsorbierten H₂O- Molekülen (laterale Wechselwirkung) stattfinden.

Bezeichnen wir mit a_0 die Menge der primären Adsorptionszentren (in mmol/g), mit a die Menge des adsorbierten Wassers (auch in mmol/g) beim relativen Druck p/p_0 , dann ergibt sich als Bedingung für ein dynamisches Adsorptionsgleichgewicht:

$$k_2 (a_0 + a) \cdot p/p_0 = k_1 \cdot a;$$

Der Ausdruck auf der linken Seite ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit, die der Anzahl primärer und sekundärer Adsorptionszentren $a_0 + a$, und dem relativen Dampfdruck proportional ist. Die Wahrscheinlichkeit der Desorption (rechte Seite der Gleichung) ist proportional der adsorbierten Menge a .

Sei c das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 , dann ergibt sich als Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$a = \frac{a_0 \cdot c \cdot p/p_0}{1 - c \cdot p/p_0}$$

die Gültigkeit für $p/p_0 < 1/c$ besitzt.

In der linearen Schreibweise erhalten wir

$$\frac{p/p_0}{a} = \frac{1}{a_0 c} - \frac{p/p_0}{a_0}$$

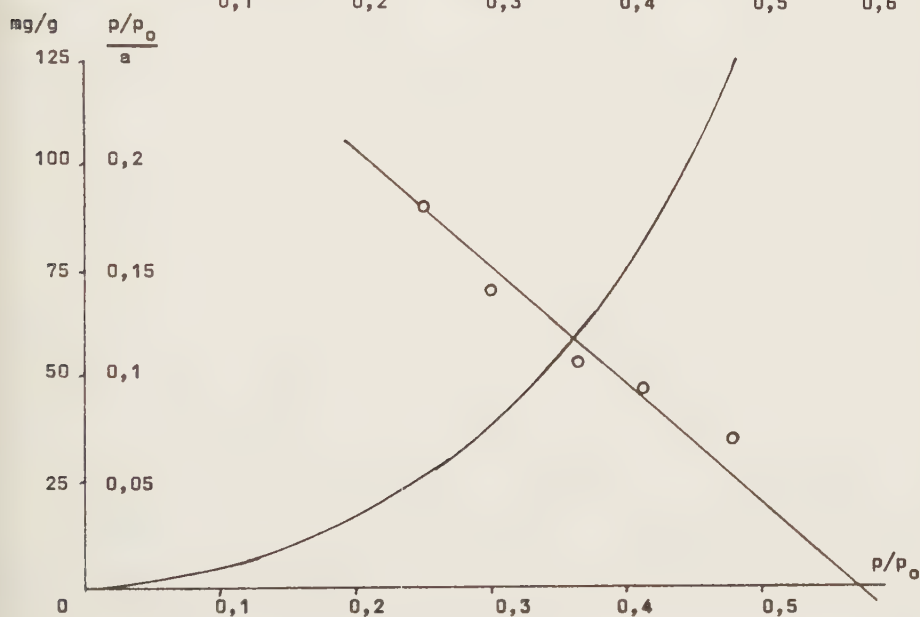
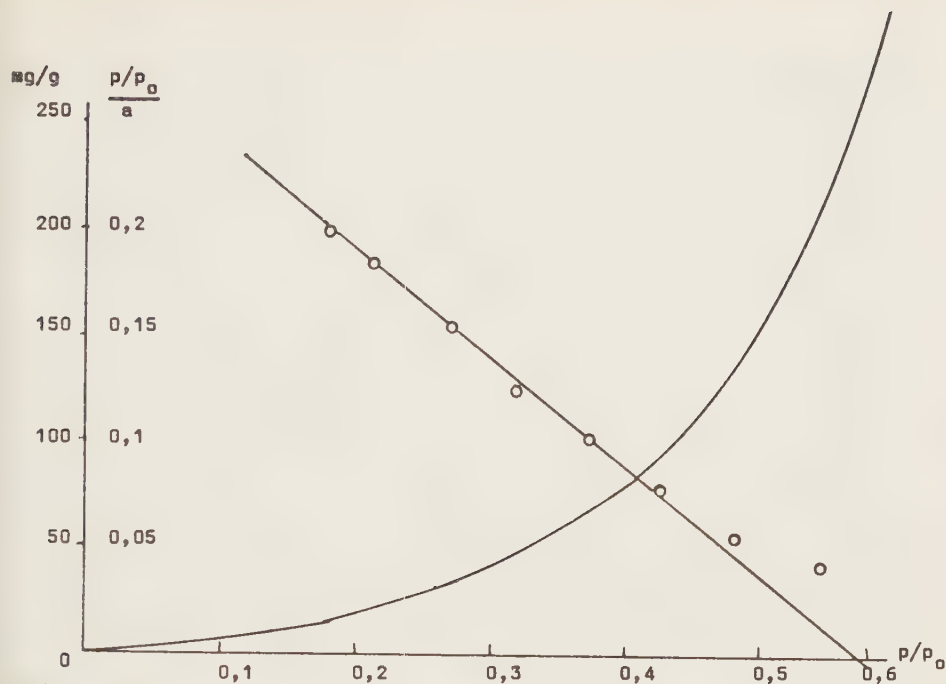


Abb. 50

Adsorption von H_2O an "Eponit 32, ox VI", der bei $25^\circ C$ (oben)
bzw. bei $100^\circ C$ (unten) entgast war.

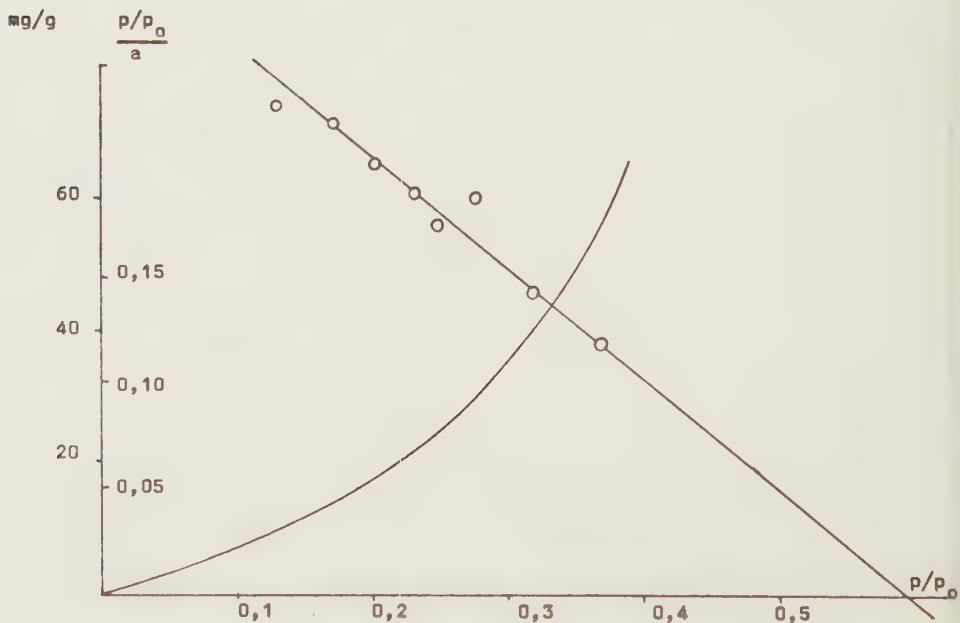
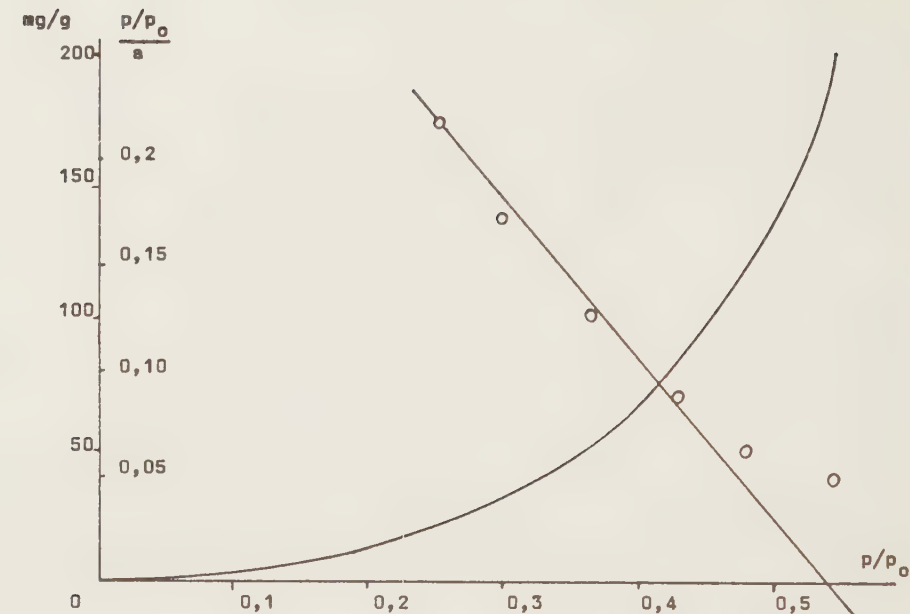


Abb. 51

Adsorption von H_2O an "Eponit 32, ox VI", der bei $250^{\circ}C$ (oben) bzw. $400^{\circ}C$ (unten) entgast war.

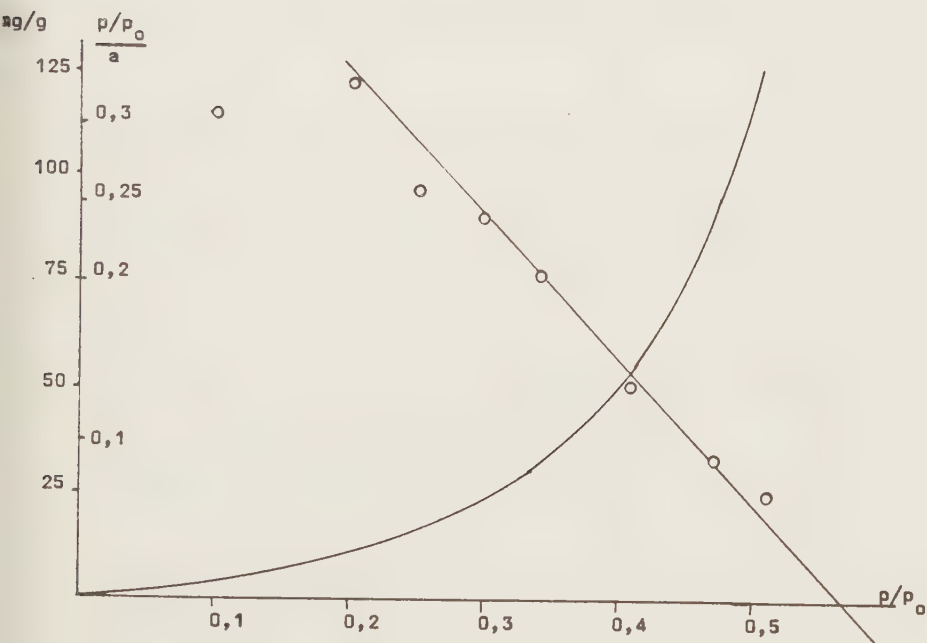
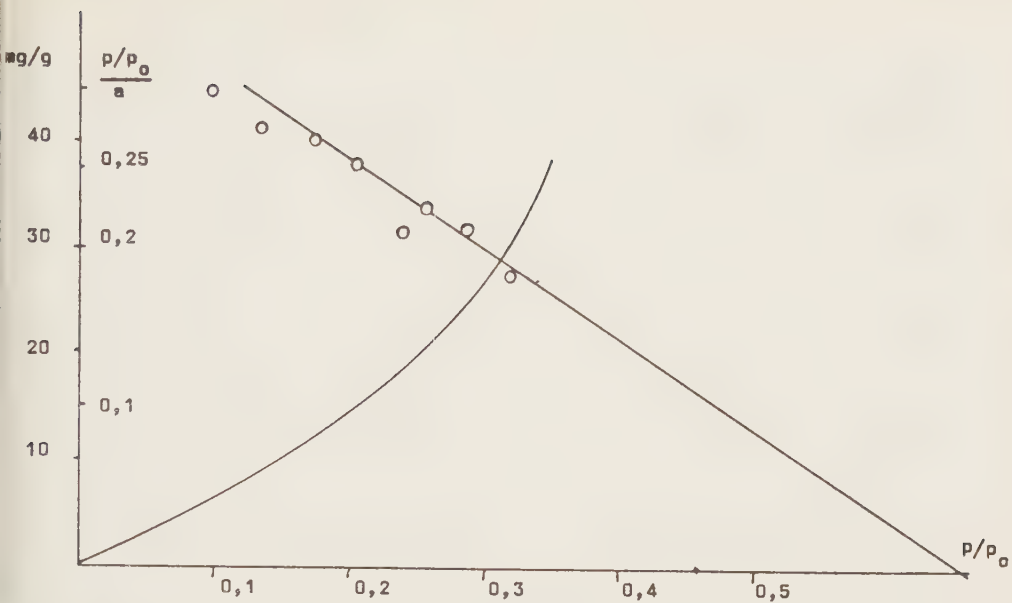


Abb. 52
Adsorption von H_2O an "Eponit 32, ox VI", der bei $500^{\circ}C$ (1. Experiment) (oben) bzw. $500^{\circ}C$ (2. Experiment) (unten) entgast war.

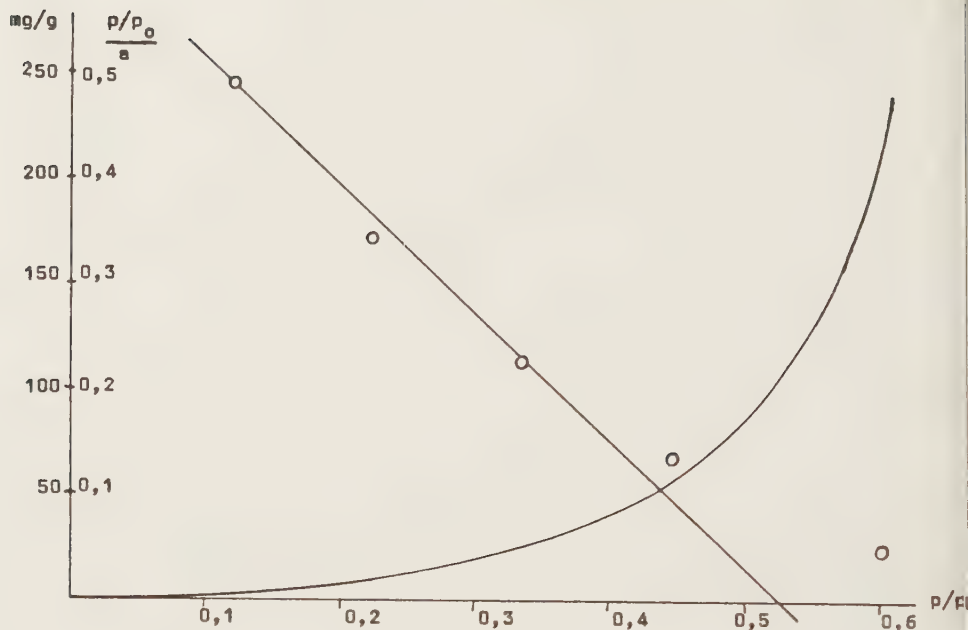


Abb. 53

Adsorption von H_2O an "Eponit 32, oxVI", der bei $600^\circ C$ entgast war

Die Auswertung der H_2O - Adsorptionsisothermen an "Eponit 32 ox VI" (Abb. 53), der bei verschiedenen hohen Temperaturen entgast wurde, ergab für a_0 und c folgende Zahlenwerte:

Tab. 32

Adsorption von H_2O an "Eponit 32 ox VI"

Entgasungs- Temperatur T $^\circ C$	Menge der primären Adsorptionszentren a_0 mmol/g	Verhältnis der kinetischen Konstanten $K_2/k_1 = c$
25	1,92	1,72
100	1,49	1,92
250	1,22	1,94
400	1,90	1,68
500 (I)	1,47	1,70
500 (II)	1,18	1,72
600	0,80	1,96

Bei 500°C waren zwei Experimente durchgeführt worden. Die Werte für die Anzahl der primären Adsorptionszentren liegen in der Größenordnung der Gesamtmenge der sauren Gruppen, wie sie durch die NaOEt-Neutralisation bestimmt wurde. (Die Werte für Entgasung bei 100°C und 400°C passen relativ gut zu den NaOEt- Werten von 1,45 m Val/g bzw. 2,03 m Val/g). Für Entgasung bei 500°C ergab sich ein NaOH-Wert von 1,17 m Val/g und ein NaOEt- Wert von 1,74 m Val/g. Nach dieser Auswertung folgt, daß alle durch Baseneintausch erfaßten sauren Gruppen primäre Adsorptionszentren (hydrophile Zentren) darstellen, der übrige gebundene Sauerstoff, in welcher Form auch vorliegend, jedoch nicht.

Die Werte für $c = k_2/k_1$ lagen entweder bei etwa 1,7 oder um 1,95. Dies ist ein Hinweis, daß es bei der Adsorption von H_2O zwei verschiedene Arten von Wechselwirkung auftreten können. Dubinin (107) führt Werte für c von etwa 1,75 auf Wasserstoff- Brückenbindung zurück.

Dieses Auswertungsverfahren von H_2O - Adsorptionsisothermen nach Dubinin liefert nicht bei allen Proben eindeutige Geraden. Bei der Adsorption, insbesondere bei p/p_0 über 0,3, mußte manchmal über 24 h gewartet werden, bis konstantes Gewicht der Probe erreicht war. Bei Annäherung des relativen Drucks p/p_0 an den Wert $1/c$ verliert die angegebene Gleichung für die Adsorptionsisotherme ihren Sinn. In dem engen Bereich zwischen $0,2 < p/p_0 < 0,4$ erwies sie sich aber als die bisher brauchbarste Methode zur Bestimmung primärer Adsorptionszentren. Eine von Voll (10) gemessene H_2O - Adsorption an Zuckerkohle, die basische Oberflächenoxide enthielt, wurde probeweise ebenfalls nach dieser Methode ausgewertet und ergab $c = 1,91$ und $a_0 = 435 \mu \text{ Mol/g}$ (Säureeintausch : $320 \mu \text{ Val/g}$) aus einer recht guten Gerade.

Die BET- Methode ist für die H_2O - Adsorption an Aktivkohlen ungeeignet.

G. ESCA- Untersuchungen der Kohlenstoff- Oberflächen

1. Allgemeines über Röntgenphotoelektronen- Spektroskopie

Schon 1905 wurde der photoelektrische Effekt von Albert Einstein entdeckt. Treffen auf eine Probe Röntgenstrahlen, so können von ihr Photoelektronen emittiert werden, deren Energieverteilung spektroskopisch erfaßt wird. Definierte scharfe Linien von ungestreuten Photoelektronen wurden erst durch verbesserte Auflösung der Spektrometer erreicht (109).

Da die Lage der Emissionslinien der Photoelektronen vom Ladungszustand des ionisierten Atoms abhängt (110), wurde diese Methode bald auf chemische Probleme angewendet (111) und mit ESCA (Elektronen-spektroskopie für Chemische Analysen) bezeichnet. In dieser Arbeit wird sinngleich auch die Abkürzung XPS (für Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie) verwendet.

1.1. Physikalische Grundlage

Die Prozesse bei der Wechselwirkung von Röntgenphotonen mit Materie sind in Abb. 48 dargestellt. Die bei der Photoionisation aus den verschiedenen Orbitalen einer chemischen Verbindung freigesetzten Elektronen werden entweder im Valenzband absorbiert oder verlassen die Probe als freie Photoelektronen mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind.}}$$

wobei $E_{\text{Bind.}}$ diejenige Energie ist, mit der das Elektron an den Kern gebunden wird.

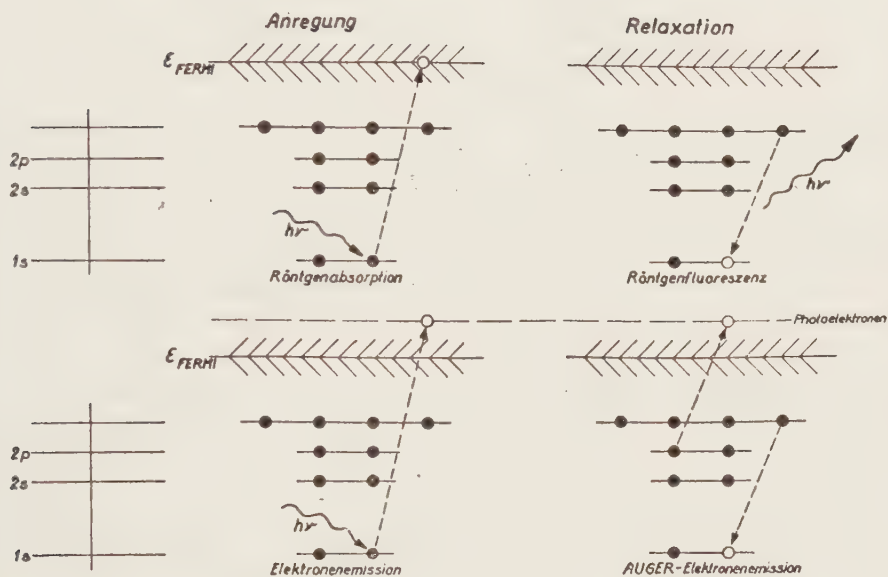


Abb. 54

Elektronenemission

1.2. Das ESCA- Spektrometer

Der Aufbau des ESCA- Spektrometers läßt sich nach folgendem Diagramm entnehmen.

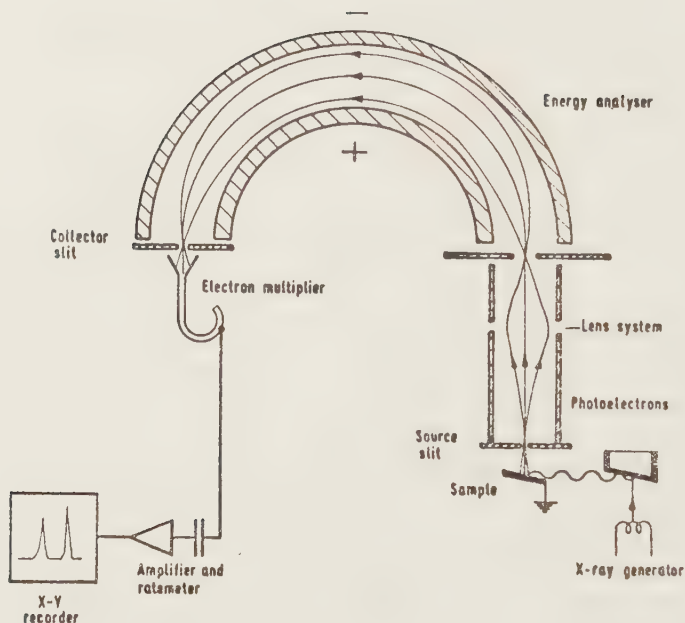


Abb. 55

Arbeitsprinzip des ESCA- Spektrometers ES 100

(AEI Scientific Apparatus Ltd.)

Die Röntgenstrahlen treffen von der Anode durch eine Aluminiumfolie als Filter auf die Probe. Die emittierten Elektronen werden durch ein Linsensystem gebündelt, in einem elektrostatischen Analysator hinsichtlich ihrer Energie ausgesondert und nach Vorverstärkung gezählt oder nach Integration in ein Analogsignal umgewandelt, das den Y- Eingang des Registriergeräts ansteuert. Den gewünschten Spektralbereich überstreicht man durch Überlagerung der Analysatorgrundspannung mit einer synchron zum X- Vorschub des Registriergeräts zeitlinear ansteigenden Eichspannung. Wahlweise können die Impulse auch über einen Vielkanalanalysator mit Oszillo-

graph (PAM 200, Wenzel Elektronik) gespeichert werden, um so durch Überlagerung vieler Spektren das Signal/Rausch- Verhältnis zu erhöhen.

1.3. Bindungsenergie und chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie hängt, neben meßtechnischen Bedingungen, hauptsächlich von der chemischen Umgebung des ionisierten Atomrumpfs (und auch vom Kristallgitter) ab. Dabei ist der Einfluß von Veränderungen in der Valenzschale auf alle Rumpfelektronen nahezu gleich (112).

Die Unterschiede der Ionisierungsenergie, die durch unterschiedliche Ladungsverteilung um das ionisierte Atom hervorgerufen werden, werden "chemische Verschiebungen" genannt.

Näherungsweise ist die chemische Verschiebung E_i (eines inneren Orbitals) der Ladung des betreffenden Atoms und der Summe der Quotienten aus Ladung und Entfernung der Nachbaratome proportional (113).

Aus diesem Grunde sollte es möglich sein, zwischen verschiedenen gebundenen Sauerstoffatomen an der Kohlenstoffoberfläche zu unterscheiden, wenn diese hinreichend große Unterschiede bezüglich der formalen Ladung (oder der Ladungsdichte) aufweisen.

2. Meßtechnik =====

2.1. Probenaufbereitung

Die Proben (meist feine Pulver) wurden auf einem Probenträger aus Kupfer mit Hilfe von beidseitig beschichtetem Klebeband befestigt.

Da dieses Verfahren jedoch eine stetige Kontamination des Vakuums (und der Probe) mit sich bringt, wurde in einzelnen Fällen für pulverförmige Proben eine Wanne in den Probenträger gebohrt, in der die Teilchen direkt auf Kupfer lagen. Kompakte Stücke (z.B. Koksproben) wurden in dünne Scheiben geschnitten (mit Haltezapfen unten, siehe Abb. 50) und entweder aufgesteckt oder mit feinem Golddraht (99,999 % Au) am Träger festgebunden.



Abb. 56

Dieses Verfahren hatte vor allem den Vorteil, daß die Proben im Hochvakuum (10^{-6} - 5×10^{-8} Torr) ausgeheizt werden konnten. (Die Temperatur des Probenträgers kann von etwa -190°C bis $+400^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden).

Beim Arbeiten ohne Klebeband war bei feinen Pulvern (Ruß, Aktivkohlen) besondere Vorsicht und Geduld beim Evakuieren nötig.

Oxidationsempfindliche Präparate wurden unter Reinst- Argon (großer Trichter, oder "glove- bag"- Technik) in die Apparatur eingebracht.

2.2. Eichmessungen

2.2.1. Elektronenaustrittsarbeit

Gewöhnlich werden Bindungsenergien von Rumpfelektronen durch die Gleichung

$$E_{\text{Bind}} = h\nu (A1 K_{\alpha 1,2}) - E_{\text{kin}} - E_w$$

ausgedrückt, wobei E_w berücksichtigt, daß das Photoelektron auf dem Weg vom Fermi-niveau zum Analysator Energie verliert. Dieser Wert E_w (Elektronenaustrittsarbeit des Analysatormaterials, "work function") besitzt für das verwendete Spektrometer einen Wert von 3,1 eV und wird über ein Eichpotentiometer kompensiert.

2.2.2. C 1s- Standard

Chemische Verschiebungen können dadurch vorgetäuscht werden, daß sich die Probe während der Messung auflädt. Da das entstehende Potential von vielen Faktoren (Intensität der Röntgenstrahlen, Art und Dicke der Probe, etc.) abhängt, kann darüber keine Voraussage gemacht werden. Deshalb wurden alle Spektren auf eine Referenzlinie eines mit der Probe gemessenen Standards bezogen. Gewöhnlich werden hierzu die C 1s- Linie des Pumpenöls (und hier der Kohlenstoff- Probe selbst) oder der Au 4 f 7/2- Linie einer aufgedampften Gold-

schicht gemessen. Die zweite Methode wurde aber wegen der starken Intensitätsminderung nur selten angewendet.

Die Lage der C 1s- Linie des Pumpenöls wurde mit der Au 4 f $7/2$ - Linie von Gold verglichen, das direkt auf das Kupfer des Probenträgers aufgedampft war. Die Differenz betrug 201,0 eV.

Der C 1s- Linie wurde die kinetische Energie 1200,0 eV zugeordnet (Bindungsenergie C 1s = 286,6 eV). Auf diesen Wert beziehen sich alle anderen Messungen.

Mit Graphit auf Klebe-band wurde nur eine Linie mit enger Halbwertszeit gefunden (Abb. 58). Kohlenstoff in Pumpenöl (Polyphenyl-äther), Klebe-band und graphitischer Kohlenstoff, ergeben also im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Bindungsenergie für C 1s- Elektronen. (Ein anderes beidseitig beschichtetes Klebe-band (Marke Tesafilm) liefert neben einem großen C 1s- Peak eine kleine Nebenlinie bei höherer Bindungsenergie).

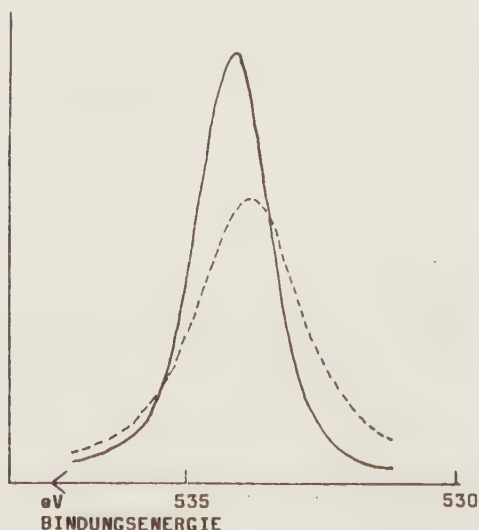


Abb. 57

C 1s- Spektren des leeren Cu- Probenträgers (—) und mit beidseitig beschichtetem Klebeband (----).

2.3. Besondere Problematik der Messung von C und O

Durch die Gegenwart vieler fremder Substanzen wird die Messung der Emissionslinien des Präparats natürlich erschwert. Wirkte sich das schon bei C 1s störend aus, so entstehen besondere Problem bei der Messung der O 1s- Linie, denn das Pumpenöl enthält ebenfalls Sauerstoff. Bei Verwendung eines Klebebands verschiebt sich die Lage des O 1s- Peaks um einige Zehntel Elektronenvolt (Abb.57).

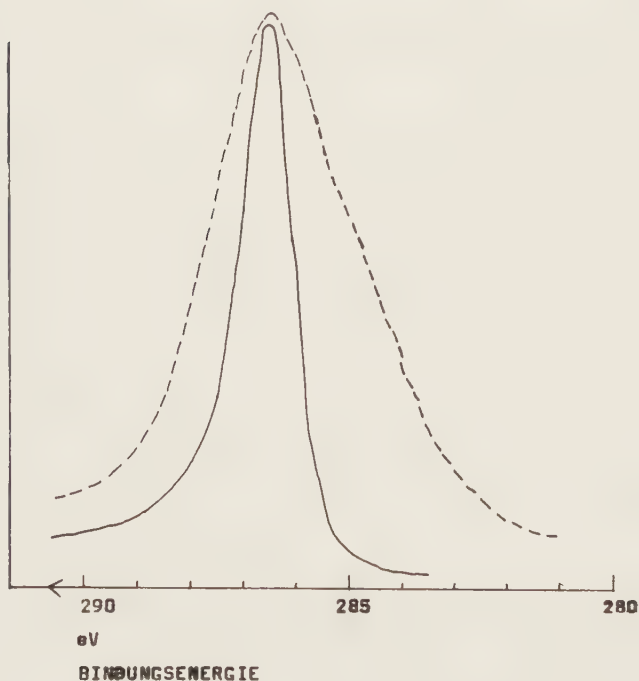


Abb. 58

C 1s- Spektrum von Graphit auf Tesafilm (—) und von "Eponit 11000 verk., (NH₄)₂S₂O₈ ox"

Dies mag auf andere Aufladungsbedingungen zurückzuführen sein, oder aber darauf, daß auch das Klebeband Sauerstoff enthält. Erfreulicherweise liegen die beiden O 1s- Maxima bei etwa der gleichen Energie.

Die Oxidschicht auf Kupfer ist entweder völlig von Pumpenöl verdeckt oder aber gibt ein O 1s- Signal an der gleichen Stelle wie Pumpenöl.

Es ist also entscheidend für die ESCA- Untersuchungen der Oberflächenoxide, daß zwischen Verunreinigung und Probe genau unterschieden werden kann.

Eine Möglichkeit ist der Vergleich verschieden oxidierten Proben oder die Beobachtung von Veränderungen der Peakform nach Entgasen bei höherer Temperatur.

Bei einer Bindungsenergie von 534,0 - 534,2 eV ist bei Raumtemperatur immer mit Pumpenöl- Sauerstoff zu rechnen. Erst oberhalb 70°C beginnt die Bedeckung abzunehmen (114). Zwischen ätherartig gebundenen Oberflächenoxiden und Pumpenöl (Polyphenyläther) kann also mit diesem Gerät nicht unterschieden werden.

3. Ergebnisse

Ein vergleichsweise großer Teil der ESCA- Spektren von Oberflächen-oxiden ist von geringer Aussagekraft, weil eindeutige Zuordnungsmöglichkeiten fehlen. Am besten lassen sich noch solche Spektren interpretieren, die mit anderen Spektren ähnlicher Substanzen verglichen werden können.

3.1. ESCA- Spektren oxidierten Zuckerkohlen

3.1.1. "ZK 21, akt.verk. 420° ox O₂ (Rohröfen)"

Dieses Präparat besitzt nach dem Entgasen bei 100°C überhaupt keine sauren Oberflächengruppen II ("Lactone" bzw. "Lactole"). Beim Erhitzen auf 500°C im Hochvakuum bilden sie sich aus Carboxylgruppen. Die Äthylatneutralisation liegt unter dem NaOH- Wert. Abb. 59 zeigt die O 1s- Spektren der bei 100°C und 500°C entgasten Proben. Man erkennt, daß nach Behandlung bei 500°C auf der Seite höherer Bindungsenergie die Intensität (Impulsrate) zugenommen hat, während auf der Seite niedriger Bindungsenergie beide Spektren nahezu deckungsgleich sind.

Die Bildung von Lactonen aus Carboxylgruppen schafft C-O-C- Bindungen, deren Sauerstoff relativ höhere Bindungsenergie aufweisen sollte.

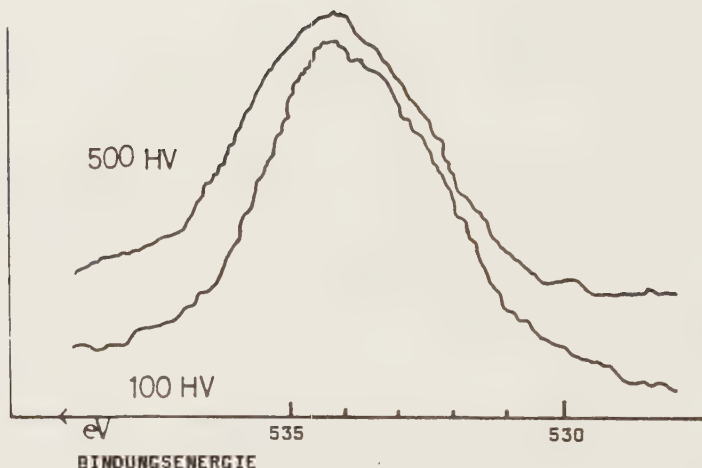


Abb. 59

O 1s- Spektren von ZK 21 akt.verk. 420° ox O₂ nach Entgasen bei verschiedenen Temperaturen

3.1.2. "ZK 21,akt.verk." bei verschiedenen Temperaturen oxidiert und abgeschreckt.

Die luftoxidierten Zuckerkohleproben, die nach der Oxidation in flüssigen Stickstoff abgeschreckt worden waren (vergl. Kap. C. 5.) zeigen fast durchweg stärker strukturierte O 1s- Banden, als die im Rohröfen oxidierte Probe, die langsamer abgekühlt wurde. Die bei 700°C oxidierten Proben enthalten keine sauren Gruppen außer Phenole und Ketone.

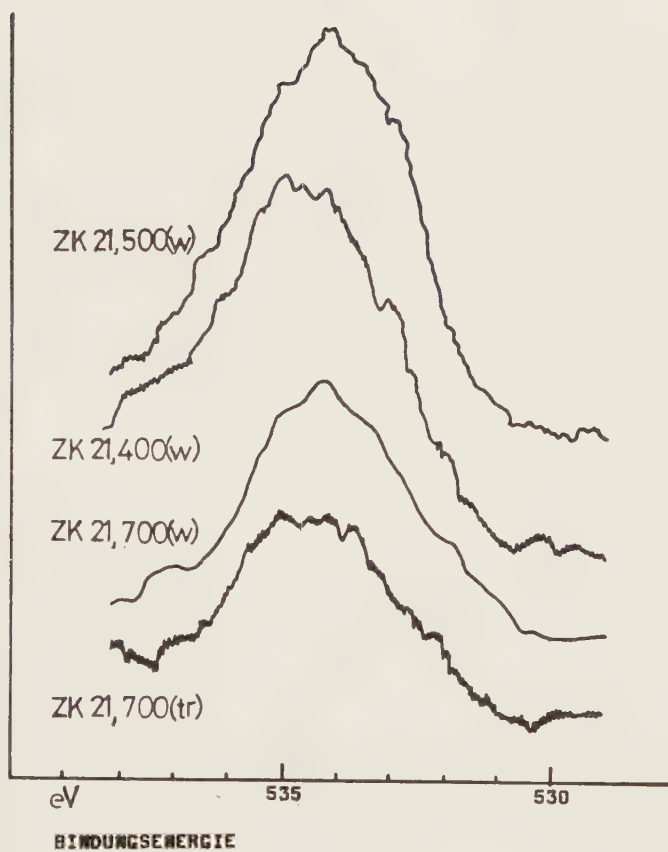


Abb. 60

0 1s- Spektren unterschiedlich oxidierten Zuckerkohlen

3.2. ESCA- Spektren oxidierter Rußs

3.2.1. "Spheron 6, 400 (w)"

Beim längeren Entgasen von oxidiertem "Spheron 6" ändert sich das O 1s- Profil, und zwar gleicht sich die Emission von Photoelektronen höherer Bindungsenergie derjenigen von niedrigerer Bindungsenergie an. Um erkennen zu können, wie groß der Anteil des adsorbierten Pumpenöls am O 1s- Peak ist, war auf der Rückseite des Probenträgers Graphit (China- Großflocke) aufgebracht worden. Durch Drehen des Probenträgers konnte diese Seite in die Röntgenstrahlung gebracht werden. Es zeigt sich daß auf den Graphit- Basisflächen (diese waren exponiert!) nur wenig Pumpenöl adsorbiert war, das zum O 1s- Peak beitrug. Es darf gefolgert werden, daß die meisten O 1s- Photoelektronen bei "Spheron 6" tatsächlich aus den Oberflächenoxiden stammen.

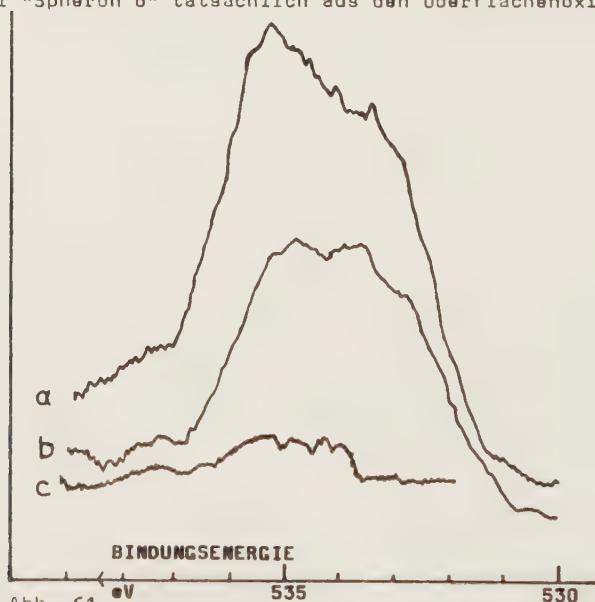


Abb. 61

O 1s- Spektren von a) Spheron 6, 400 (w) ca. 1h HV
b) Spheron 6, 400 (w) über Nacht im HV
c) Flockengraphit, über Nacht im HV

3.2.2. Carbolac original

Dieser oxidierte Farbruß besitzt, ähnlich wie "Spheron 6, 400 (w)" einen hohen Gehalt (vgl. Kap. C. 4.) an sauren Gruppen, wie auch an Sauerstoff überhaupt. Von diesem Präparat wurden nach Entgasen bei 25°C, 100°C, 200°C und 400°C im Hochvakuum des Spektrometers, und jeweiligem Abkühlen auf 25°C die ESCA- Spektren aufgenommen.

Das O 1s- Signal, das bei 25°C ein asymmetrisches Profil mit einer Spitze niedriger Bindungsenergie aufweist, verändert sich schon stark beim Erhitzen auf 100°C. Wieder unterscheidet man mindestens drei verschiedene Arten Sauerstoff. Ein ähnliches Profil gibt auch das ESCA- Spektrum nach Entgasen bei 200°C. Bei 400°C verschwinden die Sauerstoffkomplexe mit Photoemission bei niedriger Bindungsenergie (ca. 532,5 eV). Übrig bleibt ein breiter ziemlich symmetrischer Peak mit einem Maximum bei 534,5 eV (Abb.62).

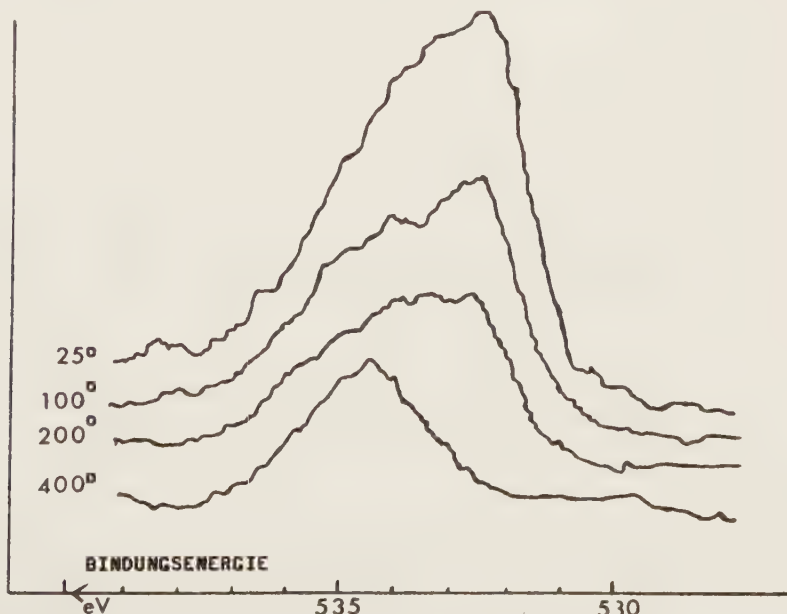


Abb. 62

O 1s- Spektren von "Carbolac", entgast bei verschiedenen Temperaturen

3.3. "Halbkoks (1500°C), 420°C ox O₂"

Die O 1s- Spektren dieser Kohlenstoff- Probe erscheinen insgesamt etwas zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben.

Nach zwölfstündigem Ausheizen im Gerät auf 390°C ist der O 1s- Peak schmaler geworden, mit einer Stufe bei 533,5 eV.

Mindestens drei verschiedene Sauerstoffspezies lassen sich erkennen.

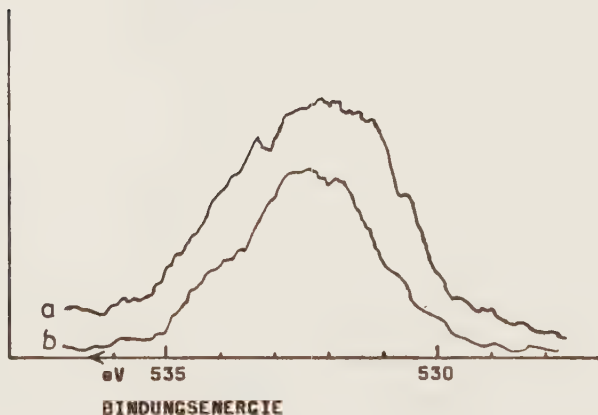


Abb. 63

O 1s- Spektren von "Halbkoks (1500°C), 420°C ox O₂"
vor (a) und nach Entgasen bei 390°C (b) im Gerät

3.4. Oxidierter Aktivkohlen

3.4.1. Eponit 1

Diese Aktivkohleprobe zeigte nach der Oxidation bei 420°C mit O_2 ziemlich ähnliche $\text{O } 1\text{s}$ - Linien, auch wenn einmal die Probe aktiviert und verkocht war, und beim anderen Mal nur verkocht.

"Ep 1 akt.verk. O_2 ox" liefert einen ganz symmetrischen Peak, während "Ep 1 verk. O_2 ox" das Maximum in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben hat (Abb. 64).

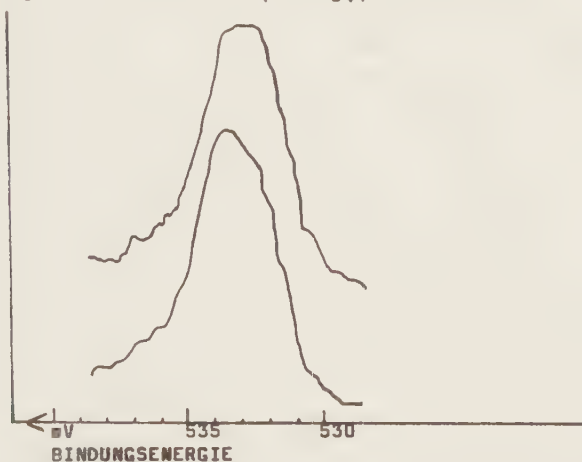


Abb. 64

$\text{O } 1\text{s}$ - Spektren oxidierter Aktivkohlen mit verschiedener Vor-
behandlung

3.4.2. Eponit 32 ox VI

Bringt man dieses Präparat ohne vorhergehendes Entgasen ins ESCA-Spektrometer, so ergibt sich ebenfalls ein symmetrischer gleichmäßiger $\text{O } 1\text{s}$ - Peak. Durch Entgasen bei 100°C spaltet dieser Peak in mindestens drei Teillinien auf, deren mittlere nach dem Entgasen

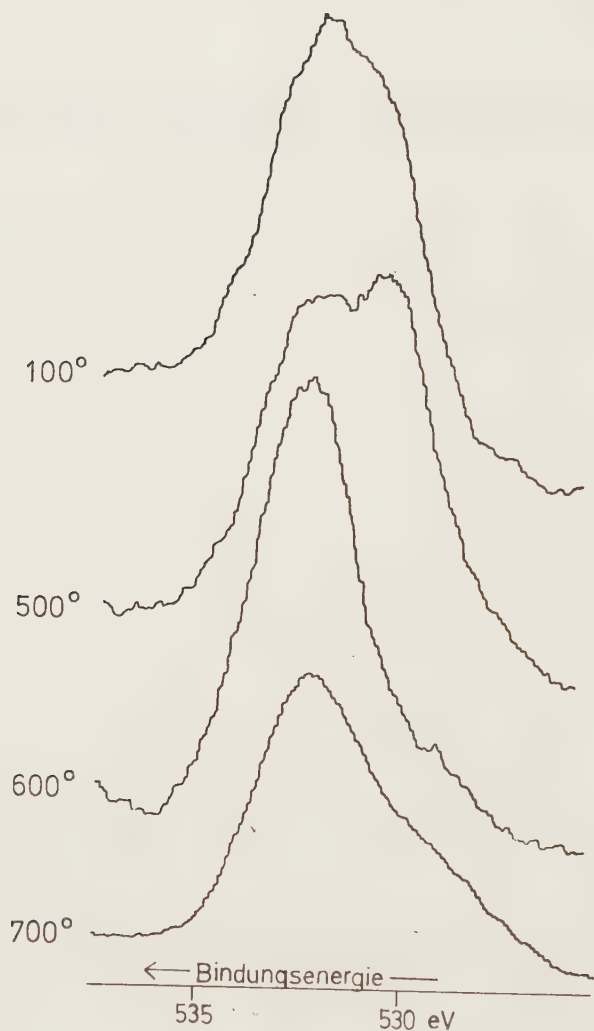


Abb. 65

0 1s- Spektren von Eponit 32, ox VI, der bei verschiedenen Temperaturen im Hochvakuum ausgeheizt wurde

bei 500°C verschwunden ist. Nun sind zwei deutlich getrennte O 1s-Signale zu beobachten.

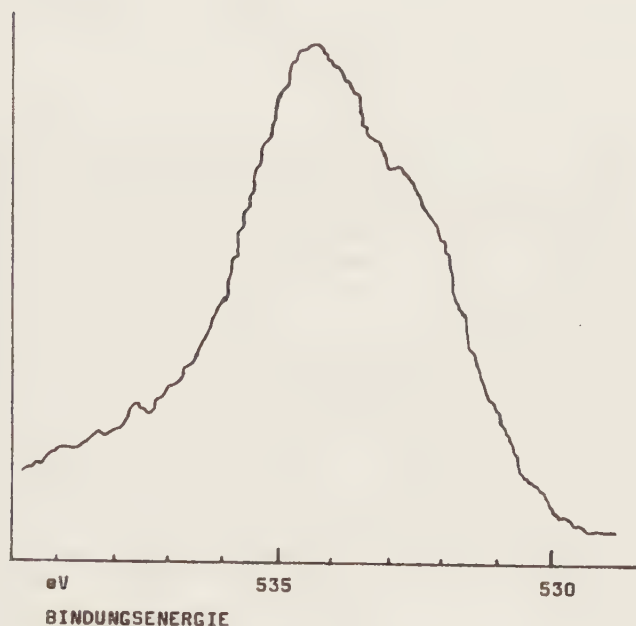


Abb. 66

Eponit 32 ox VI, bei 500°C entgast

Die bei 500°C entgaste Probe war unter einem geringen Druck von CO und CO₂ am Massenspektrometer geheizt worden. Bei der Wiederholung unter laufendem Abpumpen der abgespaltenen Gase bei 500°C bildete sich ein asymmetrisches O 1s-Signal aus. Offensichtlich war die Zersetzung über den vorher untersuchten Oberflächenzustand hinausgegangen.

Bei 600°C und 700°C im Hochvakuum wird nun der Teilpeak auf der Seite niederer Bindungsenergie immer mehr abgebaut. Die von "Ep 32,ox VI,

700 HV" gelieferte O 1s- Bande dürfte nicht mehr von Sauerstoff her-
rühren, der in sauren Oberflächenoxiden gebunden ist.

3.5. Diskussion der ESCA- Untersuchungen

Die Untersuchung von Oberflächenverbindungen mit XPS ist prinzipiell eine sehr spezifische Methode, da sie wirklich nur den Bereich der obersten Atomlagen erfaßt. Die kollisionsfreie Austrittstiefe von Photoelektronen hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab, dürfte aber kaum weit über 10- 15 Å hinausgehen.

Andererseits wächst mit der Oberflächenempfindlichkeit auch die Möglichkeit der Störung durch adsorbierte Schichten, die die Oberflächen-spezies verdecken können.

Die Messung von Photoelektronen aus Sauerstoffatomen wird am vor-
liegenden Gerät, das nur unausgereifte Vakuumbedingungen zuläßt, zu einem Unternehmen, das nur in langen Versuchsreihen zu interpretierbaren Ergebnissen führt.

Die oft niedrige Zählrate für Photoelektronen aus O 1s kann durch längere Meßdauer unter Verwendung eines Vielkanalanalysators ausgeglichen werden. Prinzipiell aber stellt sich die Frage, ob und wenn ja, wie die intensive Röntgenbestrahlung über längere Zeit hinweg die untersuchten Oberflächenstrukturen zu verändern vermag. Über Oberflächenreduktion von Kupfer(II)-Salzen während der XPS- Messung wurde kürzlich berichtet (115).

Die Veränderung des O 1s- Spektrums von "Spheron 6,400⁰(w)" (Abb.61) beim längeren Entgasen der Probe im Hochvakuum des Spektrometers sollte nicht durch solche Effekte hervorgerufen sein, da die Röntgenquelle während des langen Entgasens abgeschaltet war. Eher könnte man dabei an eine sehr langsame Desorption von Wasser denken, nach

dieser Entfernung die diskreten Oberflächenoxidstrukturen deutlicher hervortreten, als wenn an den meisten O- Atomen über Wasserstoff-Brücken noch Wassermoleküle gebunden wären. Darin mag auch die gleichmäßige energetische Verteilung der Photoelektronen aus O 1s an manchen nicht entgasten Aktivkohleproben ihre Erklärung finden.

Die Heterogenität der Oberflächenoxide zeigt sich erst nach längerem Entgasen oder Ausheizen bei höherer Temperatur, was aber am vorliegenden Gerät nur in dem modifizierten Probeträger (Wanne) unter größter Vorsicht, oder an kompakten Proben möglich war.

Die Verwendung der C 1s- Linie der Probe mag Anlaß zu Kritik sein, da gezeigt wurde, daß sich die "work function" E_w eines Festkörpers während der Chemisorption ändert (116). Falls z.B. O_2 (ein Elektronenakzeptor) chemisorbiert wurde, nimmt E_w zu. In allen Fällen wurde aber im C 1s- ESCA- Spektrum nur ein Peak gefunden.

Vereinzelte trat bei sehr stark oxidierten Proben eine Verbreiterung des C 1s- Signals auf, z.B. bei "Eponit 1100⁰ vark, $(NH_4)_2S_2O_8$ ox" (Abb. 58), die sowohl auf Erhöhung von E_w durch die Oxidation, wie auf unterschiedliche Hybridisierung der C- Atome zurückgeführt werden kann.

Wie oben schon erwähnt, sind die hier angegebenen O1s- Bindungsenergien natürlich nur Relativwerte bezüglich des C 1s Standards, der aus praktischen Gründen auf eine Bindungsenergie von 286,6 eV festgelegt wurde. Durch die Zuordnung einer anderen, theoretisch besser begründeten Bindungsenergie würde sich das gemessene O 1s- Spektrum aber nur gegen die Bindungsenergieskala verschieben, seine Form aber behalten.

Dieses Energieprofil der von O 1s emittierten Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf den Ladungszustand oder die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen der Oberflächenoxide.

An "Carbolac", aber auch an "Eponit 32 ox VI" wurde gefunden, daß dieser Teil des O 1s- Spektrums dann verschwand, wenn die Carbonsäuregruppen I und II zersetzt wurden.

Die Zuordnung anderer O 1s- Bindungsenergien zu bestimmten funktionellen Gruppen ist sehr schwierig, wofür auch spricht, daß seit Siegbahn (111) im Jahre 1967 noch keine Zuordnungen von O 1s- Bindungsenergien organischer Verbindungen publiziert wurden.

Es zeigt sich aber deutlich, daß mehrere, zum Teil über vier verschiedene Arten von Sauerstoff an der Kohlenstoffoberfläche vorliegen.

Bei anderen Elementen (als ausgerechnet Sauerstoff), die nicht in den kontaminierenden Substanzen im Gerät vorkommen, kann man mit ESCA zu eindeutigeren Ergebnissen gelangen.

ESCA- Spektren von Stickstoff- Oberflächenverbindungen auf Kohlenstoff zeigen z.B. oft zwei aufgelöste N 1s- Linien, die N- Atomen in unterschiedlicher chemischer Umgebung zugeordnet werden können.

H. Diskussion einiger wichtiger Ergebnisse

1. Oberflächenoxidation durch Sauerstoff

Durch Neutralisationsversuche mit Basen verschiedener Stärke, weiterhin mit Hilfe der Analyse der Zersetzungsgase beim Erhitzen bis 900°C sowie aus Veränderungen des O 1s- ESCA- Spektrums nach unterschiedlicher Behandlung der Kohlenstoffproben, sollten die Oberflächenoxide des Kohlenstoffs näher charakterisiert werden.

1.1. "Ausgiebig" oxidierte Präparate

Viele oxidierte Kohlenstoffproben wiesen beim Baseneintausch ein annähernd ganzzahliges Verhältnis der Neutralisationswerte von $n/20$ NaHCO_3 , $n/20$ Na_2CO_3 , $n/20$ NaOH und $n/10$ NaOEt von 1:2:3:4 auf, wie es schon in früheren Arbeiten von Boehm und Mitarbeitern gefunden wurde (7, 32, 39, 102). Auch die Absolutmengen der sauren Gruppen lagen in der schon früher beobachteten Größenordnung (2 - 2,5 mVal/g). Hier dürfte für die Oxidation bei Temperaturen um 400°C eine Grenze der Belegungsdichte liegen, oberhalb der die Stabilität der sauren Gruppen abnimmt.

Bei der in diesem Temperaturgebiet einsetzenden kontinuierlichen Verbrennung entsteht durch Bildung und Zerfall von Oberflächenoxiden ein dynamisches Gleichgewicht hinsichtlich der Belegung mit Oberflächenoxiden. Zur Erreichung des Maximalwertes und des ganzzahligen Verhältnisses für die sauren Gruppen ist eine längere

Oxidationszeit nötig.

Es ergeben sich auch Hinweise, daß die Ausbildung hoher spezifischer Oberflächen, die durch die Gegenwart von H_2O gefördert wird, eine Voraussetzung für die Erreichung der Grenzwerte ist. Bei vergleichbaren Gewichtsverlusten (ca. 20%) während der Reaktion wurde der Bereich der "ausgiebigen" Reaktion am Ruß "Spheron 6" erreicht, während Zuckerkohlen niedrigere Werte für die sauren Gruppen aufwiesen. Bei den hohen Sauerstoffgehalten "ausgiebig" oxidierter Präparate kann der Sauerstoff nur dann ausschließlich an den Rändern der Kohlenstoff-Schichten gebunden sein, wenn man unrealistisch hohe spezifische Oberflächen (bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) annimmt. Geht man von plausiblen Werten (unter $500 \text{ m}^2/\text{g}$) aus, so muß notwendigerweise die Bindung von Sauerstoff auch innerhalb der Schichten möglich sein. Schon Henning (17) war bei Graphit-Einkristallen auf dieses Problem gestoßen. An weniger gut geordneten Kohlenstoffen sind die Sechseckschichten vermutlich noch nicht so perfekt ausgebildet, daß nicht auch innerhalb der Schichten hinreichend reaktionsfähige C-Atome vorlägen, an denen Sauerstoff gebunden werden könnte.

Die röntgenographisch ermittelte Schichtgröße würde davon nicht merklich beeinflußt.

1.2. Chemisorption bei Raumtemperatur

Nach dem Ausheizen im Hochvakuum oberhalb 800°C wird Sauerstoff bei Raumtemperatur chemisorbiert. Die gebildeten Oberflächenoxide haben basische Eigenschaften (18, 19, 20).

Bei zwei Aktivkohleproben, die nach dem Ausheizen auf über 800°C bei 25°C und 100°C oxidiert worden waren (Kap.D 2.3.2.1 /2), ergab

die temperaturprogrammierte Zersetzung der Oberflächenoxide recht ähnliche Gasabgabekurven mit einem breiten Maximum der CO_2 - Abgabe bei etwa 300°C . Die Geschwindigkeit der CO - Abgabe steigt mit der Temperatur unter Ausbildung einiger Stufen bis etwa 700°C an, wo ein Maximalwert erreicht wird.

Zu Beginn der Zersetzung wurde auch molekularer Sauerstoff abgespalten. Dabei war die O_2 - Entwicklung am schnellsten bei etwa 100°C , hörte aber über 200°C praktisch auf. Dies weist daraufhin, daß O_2 in höchstens geringfügig veränderter Form an der Kohlenstoffoberfläche chemisorbiert war.

Beim Schütteln von 0,1 n Natriumäthylat- Lösungen (in Äthanol) mit oxidierten Kohlenstoffproben wurde eine mehr oder weniger starke Verfärbung der Lösungen (je nach Präparat) beobachtet, wenn außerdem Luft zugegen war. Unter Argon trat keine Veränderung ein. Unter den Reaktionsprodukten in den verfärbten Lösungen wurden Acetaldehyd und Glyoxal neben verschiedenen nicht bestimmten Verbindungen nachgewiesen. Nach analogen Versuchen mit UV- belichteten TiO_2 und mit elektrochemisch hergestellten Lösungen von O_2^- in Acetonitril darf angenommen werden, daß es sich bei dem oxidierenden Agens um das O_2^- -Ion handelt. Der Gehalt an anderen Sauerstoffkomplexen an der Kohlenstoffoberfläche bei der Ionosorption von O_2 scheint eine wichtige Rolle zu spielen, die bisher aber noch nicht untersucht wurde (vgl. Kap. C 3.)

Voll (19) hatte gefunden, daß bei der Sauerstoff- Chemisorption ca. 10 % H_2O_2 (bezogen auf adsorbierten O_2) gebildet wurden.

Seit langem ist bekannt, daß Aktivkohle das Oxidationsvermögen von molekularem Sauerstoff erhöht (118).

Nach Longuet- Higgins (119) verhält sich die Protonen- Affinität (Basizität) eines benzoiden Aromaten wie seine Affinität für freie Radikale.

Die Elektronendonator- Eigenschaften von Aromaten wie auch von Graphit gegenüber Lewis- Säuren sind hinreichend bekannt. Durch Elektronen-Übergang auf molekularen Sauerstoff kann so das O_2^- - Ion entstehen. Lamb und Elder (116) konnten aus handelsüblicher Aktivkohle mit $2n\ H_2SO_4$ eine Substanz extrahieren (vermutlich H_2O_2), die Jod aus angesäuerten Jodidlösungen freisetzte (entsprechend 100, Val aktiver Sauerstoff pro Gramm Kohle).

Die Existenz von O_2^- -Ionen an der Kohlenstoffoberfläche bietet einen Reaktionsweg für die Autoxidation von Kohlenstoffproben bei niedrigen Temperaturen (vgl. Kap. C 2.4.), als auch eine Erklärung für die katalytischen Eigenschaften von Kohlenstoff bei Oxidationen, z.B. von SO_2 (117) zu Schwefelsäure.

1.3. Umlagerungen der Oberflächenoxide beim Erhitzen

Auf Grund von Baseneintauschversuchen nach Entgasen im Vakuum bei höheren Temperaturen (bis $500^\circ C$) (vgl. Kap. C. 4.) als auch aus Verteilung der Zersetzungsprodukte bei der thermischen Zersetzung der Oberflächenoxide (vgl. Kap. D.) sowie aus ESCA- Messungen nach Erhitzen auf höhere Temperaturen (bis $400^\circ C$) folgt, daß die Oberflächenoxide bereits vor ihrem Zerfall vielfältige Umlagerungen durchführen können. Die quantitative Analyse der aciden Gruppen ergibt oft für eine Entgasung bei $400^\circ C$ einen höheren Gehalt als nach Entgasung bei $100^\circ C$ oder Raumtemperatur.

Dies ist nur möglich durch Bildung neuer saurer Gruppen aus chemisorbiertem Sauerstoff, der sich vorher neutral verhielt. Meist stellen die sauren Oberflächenoxide nur 25- 50 % des gesamten an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs.

Wegen dieser Umlagerung bei höherer Temperatur ist aus der Analyse der Gase (CO und CO_2) bei der thermischen Zersetzung eine Aussage über die Art der bei Raumtemperatur vorliegenden Oberflächenoxide wenig begründet. Zudem können Heizgeschwindigkeit und Art der Vorbehandlung (z.B. aktiviert oder verkocht) (7) die Zusammensetzung der Zersetzungsgase beeinflussen.

1.4. Beweise für die Existenz verschiedener Arten von Oberflächenoxiden

Schon die Ergebnisse der Baseneintauschversuche hatten für das Vorliegen definierter funktioneller Gruppen unterschiedlicher Acidität gesprochen.

Bei der thermischen Zersetzung der Oberflächenoxide ergibt sich aus dem Verlauf der Kurven für CO - und CO_2 - Abgabe in praktisch allen Experimenten die Notwendigkeit, mehrere Arten von Oberflächenoxiden verschiedener thermischer Stabilität anzunehmen.

Dieselbe Folgerung erhebt sich deutlich bei der Auswertung der ESCA- Spektren oxidierter Kohlenstoff- Präparate, die zum Teil in getrennten Vakuumapparaturen bei höheren Temperaturen entgast, zum Teil auch direkt im Spektrometer ausgeheizt wurden. Leider ist die Zuordnung der einzelnen $\text{O } 1s$ - Bindungsenergien zu bestimmten funktionellen Gruppen, größtenteils auch wegen fehlender Vergleichsspektren analoger organischer Verbindungen, zum derzeitigen Zeitpunkt in den meisten Fällen zu schwierig, so daß die in diese Methode gesetzten Erwartungen (43) vorerst nur teilweise erfüllt werden.

2. Zur Reaktion von CO₂ mit Kohlenstoff

Bei der thermischen Zersetzung der Oberflächenoxide wurde in den Versuchen, bei denen das abgespaltene CO₂ in Kontakt mit der Kohlenstoffprobe blieb, bei höheren Temperaturen (Über 700°C) immer dann eine Reduktion des CO₂ zu CO beobachtet, wenn die Zersetzung von Oberflächenoxid zu CO besonders schnell war. Offensichtlich werden bei dieser Zersetzung sehr reaktionsfreudige Stellen freigelegt, die schnell mit CO₂ reagieren.

Bei einer Umsetzung von Kohlenstoff mit CO₂ unter ähnlich niedrigem Druck (6 Torr) an der Vakuum- Mikrowaage wurde an einer direkt vorher im Hochvakuum ausgeheizten Probe eine anfänglich schnellere Gewichteabnahme des Kohlenstoffs beobachtet, die im Verlauf der Reaktion auf eine quasi konstante langsamere Vergasungsgeschwindigkeit zurückging.

Durch Rasterelektronenmikroskop- Aufnahmen (und durch Betrachtung mit einem lichtoptischen Mikroskop) von Graphit- Kristallen, die bei 850°C, 1000°C und 1170°C mit CO₂ von Atmosphärendruck oxidiert worden waren, konnten keine so eindeutigen Ergebnisse bezüglich der bevorzugt gebildeten Begrenzung der Sechseckschichten gewonnen werden, wie früher (16, 17) für die Reaktion von O₂ mit Graphit.

Während die bei 850°C gebildeten Ätzfiguren recht undeutlich sind, aber eher eine Bevorzugung von Rändern zeigen, die senkrecht auf den vorhandenen Zwillingslinien stehen, ergibt sich bei höheren Temperaturen immer deutlicher eine Tendenz zur Bildung von Rändern parallel zu den Zwillingslinien. Die Zwillingslinien verlaufen parallel zur (110)- Oberfläche (16).

CO₂, das während der Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff entsteht, bleibt zum Teil chemisorbiert an Kohlenstoff, und ist auch

nach Entgasen bei Temperaturen bis 400°C nicht völlig entfernt. Es wird beim Schütteln mit Alkali als CO_3^{2-} gefunden.

Als mögliche Bindungsform des CO_2 wird eine Ylidstruktur mit >CO_2^- vorgeschlagen, die auch zur Deutung verschiedener Effekte beim Boudouard- Gleichgewicht herangezogen werden könnte.

In Experimenten mit Spheron 6 wurde der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf das CO/CO₂- Verhältnis untersucht. Hierbei zeigte sich, daß bei schnellem Erhitzen mehr CO₂ gebildet wurde, während die CO- Menge fast genau gleich geblieben war.

Bei wiederholten Oxidations- Zersetzungszyklen ist das CO/CO₂- Verhältnis auch nicht konstant. Die CO₂- Menge ist jedesmal verschieden.

Bei vielen Proben wurden bis 400°C Umlagerungen innerhalb der Oberflächenoxide beobachtet, die das CO/CO₂- Verhältnis bei der Zersetzung verändern können, je nach gewähltem Temperaturgang beim Experiment.

Schließlich ist bei höheren Temperaturen (Über 700°C) damit zu rechnen, daß gebildetes CO₂, noch ehe es das Porensystem, z.B. bei Aktivkohlen verlassen hat, durch reaktive C- Atome zu CO reduziert wird.

An drei verschiedenen, bei 1680°C, 2700°C und 2900°C erhitzten Proben der Aktivkohle Eponit BEN wurden bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop Nadeln mit spiraliger Wickelstruktur gefunden. Die stäbchen- oder zigarrenförmigen Teilchen waren ihrerseits mit kleinen halbkugeligen Abscheidungen bedeckt. Die Nadeln scheinen aus dem Untergrundmaterial herauszuwachsen. Die Art der Wicklung spricht dafür, daß die Stelle, an der das Teilchen jeweils weitergewachsen ist, an der Verbindung zum Untergrundmaterial liegt. Ob hier, z.B. innerhalb der Poren, ein Transport des Kohlenstoffs über die Gasphase abgelaufen ist, kann nicht entschieden werden, doch der Besatz der größeren Nadeln mit kleinen Halbkugeln, wie sie auch bei Pyrokohlenstoff manchmal gerundet werden, zeigt, daß eine Abscheidung aus der Gasphase möglich war.

Bei der Abscheidung von Pyrokohlenstoff verläuft das Wachstum der Schichten manchmal unter Bildung von Kohlenstoff-Fäden, die über 100 μm lang werden können (120). Am Anfang werden Fäden in der Größenordnung einiger 100 Å abgeschieden, die wahrscheinlich aus zylindrisch aufgerollten Graphitschichten bestehen (121). Im zweiten Stadium bricht der gebildete "Whisker" sein Längswachstum ab, und überzieht sich mit normal aufgewachsenem Pyrokohlenstoff, bis der endgültige Durchmesser erreicht ist (121). Querschnitte von Pyrokohlenstoff-Schichten zeigen im Mikroskop fast durchweg kegel- bis zigarrenförmige Textur (124). Stover (122) hält die Bildung spiraliger Whiskers für die Primärschritte bei der Pyrokohlenstoff-Abscheidung. Die spiralförmigen (oder kegel- bis zigarrenförmigen) Bestandteile in graphitierter (und schon in auf ca. 1700°C erhitzter) Eponit legen einen ähnlichen Mechanismus bei der Hochtemperatur-Behandlung von Aktivkohle nahe, wobei die Spiralstruktur noch bei Teilchen mit den Abmessungen einiger Mikrometer erhalten bleibt. Offensichtlich ist hier der Partialdruck an flüchtigen Kohlenwasserstoffen (oder H_2) so gering, daß nur wenige Keime gebildet werden.

I. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Natur der Oberflächenoxide des Kohlenstoffs, sowie ihre Bildungs- und Zerfallereaktionen (als Teilschritte von Vergasungsreaktionen) näher zu charakterisieren.

1. Verschiedene Ruße, Aktivkohlen und Zuckerkohlen wurden unter wechselnden Bedingungen oxidiert, und die Konzentration der sauren Oberflächenoxide durch Neutralisation mit Basen verschiedener Stärke bestimmt.
 - 1.1. Dabei wurde auch relativ fest chemisorbiertes CO_2 nachgewiesen.
 - 1.2. Die aktivierende Wirkung von Kohlenstoff auf Sauerstoff ist auf dessen Ionosorption als O_2^- zurückzuführen, wie aus der Analyse der Oxidationsprodukte von Äthanol hervorgeht.
 - 1.3.1. Die Konzentration saurer Oberflächenoxide wird mit steigenden Reaktionstemperaturen immer geringer. Nach Reaktion bei 700°C sind Carboxyl- und Lactongruppen nicht mehr nachweisbar.
 - 1.3.2. Die Gegenwart von Wasserdampf während der Oxidation führt zur Ausbildung höherer spezifischer Oberflächen (Porosität), als in trockenem Oxidationsgas.
 - 1.4. Die durch Oxidation mit O_2 bei 420°C gebildeten Oberflächenoxide liefern meist nach Entgasen bei 400°C die maximale Konzentration an sauren Gruppen. Bis 400°C kann eine Vielzahl

von Umlagerungen die Zusammensetzung der Oberflächenoxide verändern. Oberhalb 400°C nimmt die Zersetzung in CO und CO_2 stark an Bedeutung zu.

2. Oxidierte Ruße und Aktivkohlen wurden im Hochvakuum am Massenspektrometer und an der Mikrowaage temperaturprogrammiert zersetzt.
 - 2.1. Aus der Geschwindigkeit der Abspaltung von CO und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur kann auf das Vorliegen mehrerer verschiedener Arten von Oberflächenoxiden geschlossen werden.
 - 2.2. Nach Chemisorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur wird ein Teil wieder als O_2 desorbiert.
 - 2.3. Die Reduktion von CO_2 durch C verläuft besonders schnell an solchen Stellen, die bei der Abspaltung von CO oberhalb 700°C gebildet werden.
 - 2.4.1. Das CO/CO_2 -Verhältnis bei der Zersetzung hängt vom gewählten Temperaturverlauf ab. Bei schnellem Aufheizen wurde mehr CO_2 gefunden, als bei langsamer Temperatursteigerung.
 - 2.4.2. Bei wiederholten Oxidations-Zersetzungszyklen stellte sich nicht das gleiche CO/CO_2 -Verhältnis ein. Rückschlüsse auf die Struktur der Oberflächenoxide aus dem CO/CO_2 -Verhältnis bei deren thermischer Zersetzung sind deshalb nur schlecht begründet.
3. Die Adsorption von Wasserdampf bei 25°C und die Vergasung mit Wasserdampf bei 700°C – 800°C wurden mit einer Vakuum-mikrowaage verfolgt.

- 3.1. Aus den Adsorptionsisothermen von H_2O an Aktivkohle lässt sich die Zahl der hydrophilen Adsorptionszentren mit Hilfe der BET- Theorie nicht bestimmen.
- 3.2. Die Behandlung der H_2O - Adsorption unter Annahme eines Modells mit lateraler Wechselwirkung des Adsorbats (Dubinin) führt zu einer Anzahl primärer Adsorptionszentren, die etwa der Anzahl der sauren Gruppen entspricht.
- 3.3. Die Reaktion von Kohlenstoff mit Wasserdampf verläuft oberhalb von $750^{\circ}C$ mit einer anfangs vorübergehend schnelleren Geschwindigkeit.
4. Oxidierte Graphitkristalle wurden licht- und rasterelektronenmikroskopisch untersucht, mit dem Rasterelektronenmikroskop auch verschieden vorbehandelte Aktivkohlen.
 - 4.1. Bei Oxidation mit CO_2 entsteht an Graphit- Kristallen unterhalb $1000^{\circ}C$ bevorzugt die Zick- Zack- (101)- Begrenzung, oberhalb $1000^{\circ}C$ die Lehnstuhl- (111)- Begrenzung der Sechseckschichten.
 - 4.2. Die Oxidation mit Peroxodisulfat- Lösung führt zu weiteren Poren, als die Oxidation mit Luft bei $420^{\circ}C$.
 - 4.3. Die Graphitierung von Aktivkohle führt auch zur Bildung von spiraligen Wickelstrukturen.
5. Die Unterscheidung verschiedener Oberflächenoxide auf Kohlenstoff ist anhand von O 1s- ESCA- Spektren möglich.

Literaturverzeichnis

- (1) Debye, P. und Scherrer, P., Phys.Ztschr. 18, 291 (1917)
Bernal, J.D., Proc. Roy. Soc. (London) A 106, 749 (1924)
- (2) Warren, B.E., J.Chem.Phys., 2, 551 (1934)
Biscoe, J. und Warren, B.E., J. Appl. Phys. 13, 364 (1942)
- (3) Franklin, R.E., Proc. Roy. Soc. A 209, 196 (1951)
- (4) Hofmann, U., Ragoß, A., Rüdorff, G., Holst, R., Ruston, W.
Russ, A. und Ruess, G., Z.anorg. allg. Chem. 255, 195 (1947)
Boehm, H.P., Z. anorg. allg. Chem. 297, 315 (1958)
- (5) Boehm, H.P., Farbe und Lack 79(5), 419, (1973)
- (6) Lindsey, A.J., Phillips, M.A. und Wilkinson, D.S.,
Chem.and Ind. 1958, 1365
- (7) Heck, W., Dissertation Universität Heidelberg (1966)
- (8) Bacon, R., Proc. Internat. Conf. on Crystal Growth, Coopers-
town (USA), Wiley, New York, 1958, S. 197
Bacon, R., J. Appl. Phys. 31, 283 (1960)
- (9) Weisbeck, R., Carbon 9, 525 (1971)
- (10) Voll, M. und Boehm, H.P., Carbon 9, 473 (1971)
- (11) Young, D.M. und Crowell, A.D., Physical Adsorption of Gases,
Butterworths, London, (1962)
- (12) Barrer, R.M. und Rideal, E.K., Proc. Roy. Soc. A 149, 245 (1935)
Fedorov, G.G., Zarif'yants, Yu.A., und Kiselev, V.F.,
Zh. Fiz. Khim. 37, 2344 (1963)
- (13) Gasser, C.G. und Kipling, J.J., Proc.Fourth Conf. on Carbon
Pergamon Press, Oxford, (1959), S.55
- (14) Smith, R.N., Quart.Rev. (Chem. Soc.) 13, 278 (1959)
- (15) van der Plas, in: Physical and Chemical Aspects of Adsorbents
and Catalysts (ed. G. Linssen), Academic Press, London, 1970
S. 456
- (16) Thomas, J.M., in: Chemistry and Physics of Carbon (ed. P.L.
Walker), Vol.I, Marcel Dekker, New York, (1965), S.121
- (17) Hennig, G.R., Proc.Fifth Conf. on Carbon, Pergamon Press,
Oxford, (1962), Vol.I, S.143

- (18) Bartell, F.F. und Miller, E.J., J.Am.Chem.Soc. 44, 1866 (1922)
- (19) Voll, M. und Boehm, H.P., Carbon 8, 741 (1970)
- (20) Voll, M. und Boehm, H.P., Carbon 9, 481 (1971)
- (21) Kruyt, H.R. und de Kadt, G.S., Kolloid-Z. 47, 44 (1929)
- (22) Boehm, H.P. und Diehl, E., Z.Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66, 642 (1962)
- (23) Puri, B.R. in: Chemistry and Physics of Carbon, (ed. P.L. Walker), Vol. VI, Marcel Dekker, New York (1970), S. 191
- (24) Rivin, D. Rubber Chem. Techn. 44 (2), 307 (1971)
- (25) Phillips, R., Vastola, F.J. und Walker, P.L., Carbon 8, 197 (1970)
- (26) Bansal, R.C., Vastola, F.J. und Walker, P.L., J. Colloid Interface Sci. 32, 2 (1970)
- (27) Bansal, R.C., Vastola, F.J. und Walker, P.L., Carbon 8, 443 (1970)
- (28) Foord, A.D., Ph.D. Thesis, Univ. of Newcastle-upon-Tyne (England) (1972)
- (29) Magne, P. und Duval, X., Carbon 11, 475 (1973)
- (30) Marsh, H., Foord, A.D., Mattson, J.S., Thomas, J.M. und Evans, E.L., J. Colloid Interface Sci. 49, 368 (1974)
- (31) Hofmann, U. und Sinkel, F., Z.anorg.allg.Chem. 245, 85 (1940)
- (32) Kuhn, H.J., Dissertation, Universität Heidelberg (1968)
- (33) King, A., J.Chem.Soc.London 1937, 1489
- (34) Ross, S., in: Oxidation in Organic Chemistry, Part A, (Wiberg, K.B. ed.) Academic Press, New York (1965), S. 47
- (35) Shriner, R. und Fuson, R., The Systematic Identification of Organic Compounds, John Wiley, New York (1964)
- (36) Kortüm, G., Vogel, W. und Andrussov, K., Pure Appl. Chem. 1, 187 (1960)
- (37) Boehm, H.P., Diehl, E. und Heck, W., Proc. 2nd Conf. Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London (1966), S. 369
- (38) Hofmann, U. und Ohlerich, G., Angew. Chem. 62, 16 (1950)
- (39) Diehl, E., Dissertation TH Darmstadt (1964)
- (40) Barber, M., Evans, E.L. und Thomas, J.M., Chem. Phys. Letters, 18, 423 (1973)
- (41) Dubinin, M.M., in: Chemistry and Physics of Carbon (Walker, P.L. ed.) Vol. II, Marcel Dekker, New York (1966) S. 51

- (42) Brousseau, E. und Bonnetain, L., Carbon 11, 415 (1973)
- (43) Thomas, J.M., Carbon 8, 413 (1970)
- (44) Studebaker, M.L., Rubber Chem. Technol. 30, 1400 (1957)
- (45) Ruess, G. und Ruston, W., Monatsh. Chem. 78, 193 (1948)
- (46) Tsuruizumi, A., Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1457 (1951)
- (47) Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. und Sappok, R. Angew. Chem. 76, 742 (1964)
- (48) Boehm, H.P. und Hofmann, U. Z. anorg. allg. Chem. 278, 58 (1955)
- (49) Barton, S.S., Boulton, G.L. und Harrison, B.H. Carbon 10, 395 (1972)
- (50) Barton, S.S., Harrison, B.H. und Dollimore, J. J. Chem. Soc. London, Faraday Trans. I., 69, 1039 (1973)
- (51) Barton, S.S., Gillespie, D. und Harrison B.H. Carbon 11, 649 (1973)
- (52) Coltharp, M.T. und Hackerman, N. J. Phys. Chem. 72, 1171 (1968)
- (53) Bonnetain, L., Duval, X. und Letort, M. Proc. 4th Biennial Conference on Carbon, Pergamon Press, Oxford, (1960), S.107
Bonnetain, L. und Moynant, G. in: Les Carbones, Masson et Cie, Paris (1965), Band 2, S. 277
- (54) Gas- Cooled Reactor Project Progress Reports, ORNL- 2767, S. 190, Angaben über weitere Graphitproben in ORNL- 2676, 2888, 2929, 3015
- (55) Lang, F.M., de Noblet, M. und Brie, M. Carbon 7, 433 (1969)
- (56) Phillips, R., Vastola, F.J. und Walker, P.L. Carbon 7, 479 (1969)
- (57) Heuchamps, C. und Duval, X. Carbon 4, 243 (1966)
Amariglio, H. und Duval, X. J. Chim. Phys. 64, 916 (1967)
- (58) Dubinin, M.M., Plavink, G.M. und Zaverina, E.D., Carbon 2, 261, (1964)
- (59) Hofmann, U. und Wilm, D. Z. Elektrochem. 42, 504 (1936)
- (60) Vastola, F.J., Hart, P.J. und Walker, P.L. Carbon 2, 65 (1964)
- (61) Grundmann, C. Ber. dtech. chem. Ges. 69, 1755 (1936)
- (62) Zincke, A. und von Schlieszl, K.J. Monatsh. Chem. 67, 196 (1936)
- (63) Roseman, R.P. und Smith, W.R. Ind. Eng. Chem. 35, 972 (1943)
Donnet, J.B., Lahaye, J. und Schultz, J. Bull. Soc. Chim. France (1966), 1769

- (64) Blake, A.R. und Hyde, A.F. Trans. Faraday Soc. 60, 1775 (1964)
- (65) Schmidt, L., Boehm, H.P. und Hofmann, U. Z.anorg.allg.Chemie 282, 241 (1955)
Schmidt, L., Boehm, H.P. und Hofmann, U. Z.anorg.allg.Chemie 296, 246 (1958)
- (66) Donnet, J.B., Papirer, E. und Couderc, P. Bull. Soc.Chim France 1968, 929
- (67) Puri, B.R., Singh, P.D., Nath, J. und Sharma, L.R.
Ind. Eng. chem. 50, 1071 (1958)
- (68) Puri, B.R., Talwar, C. und Sandle, N.K. J. Indian Chem.Soc. 4, 581 (1964)
Puri, B.R. und Mahajan, O.P. J. Indian Chem.Soc. 4, 586 (1964)
- (69) Howard, J.A. in: Free Radicals (Kochi, J.K. ed.) Vol. II S. 3, Wiley- Interscience, New York (1973)
- (70) Sykes, P. Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 4.Auflage, S.272, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- (71) Aalbersberg, W.J., Gaaf, J., Mackor, E.L. J.Chem.Soc. 1961, 905
J.Chem.Soc. 1959 , 3049
- (72) Evans, D.F. J.Chem.Soc. 1957, 1351
- (73) Bartlett, P.D. und Traylor, G.L. J.Am.Chem.Soc. 84, 3408 (1962)
- (74) Chadha, D.D., Barradas, R.G. und Dignam, M.J. J. Colloid Interface Sci. 44, 195 (1973)
- (75) Walker, P.L., Austin, L.G. und Tietjen, J.J. in: Chemistry and Physics of Carbon (Walker, P.L. ed.) Vol 1, S.328
Marcel Dekker, New York (1965)
- (76) Jackson, C., Marsh, H. und Wynne- Jones, W.F.K. Carbon 4, 159 (1966), Carbon 2, 227 (1964)
- (77) Gollnick, K. und Schenck, O. in: 1,4-Cycloaddition- Reactions, (Hamer, J. ed.) S. 308, Academic Press, New York (1967)
- (78) Beauchamp, C. und Fredowich, I. Anal. Biochem. 44, 276 (1971)
Khan, A.M. Science 168, 476 (1970)
Pappas, S.P. und Fischer, R.M. J. Paint Technol. Vol 46 (No 599), S.65 (1974)
- (79) Adam, W. Chemiker- Zeitung, 99, 142 (1975)
- (80) Sappok, R. und Boehm, H.P. Carbon 6, 573

- (81) Ovensall, D.W., Whiffen, D.H. Proc. Chem. Soc. 1960, 420
- (82) Lunsford, J.H. und Jayne, J.P. J.Phys.Chem. 69, 2182(1965)
- (83) Kistiakowsky, G.B. und Sauer, K. J.Am.Chem.Soc. 78, 5699 (1956)
80, 1066 (1958)
- (84) Franke, F.H., Meraikib, M. Carbon 8, 423 (1970)
- (85) Mrozowsky, S. Carbon 9, 97 (1971)
- (86) Müller, R., Diplomarbeit, Universität München (1975)
- (87) Rivin, D. Rubber Chem.Techn. 36, 729 (1963)
- (88) Claues, A., Boehm, H.P. und Hofmann, U. Z.Anorg.Allg.Chem. 290, 35 (1957)
- (89) Schaeffer, W.D., Smith, W.R. und Polley, M.H. Ind.Eng.Chem.45, 1721 (1953)
- (90) Handbook of Chemistry and Physics, 52. Auflage, D 147, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1971)
- (91) Redhead, P.A., Vacuum 12, 203 (1962)
- (92) TongE, B.L. Proc.Fourth Conf.on Carbon, 1959, Pergamon Press, Oxford (1960) S.87
- (93) Mc Carroll, B. J.Chem.Phys. 46, 863 (1967)
- (94) Redhead, P.A. Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961)
- (95) Moore, G.E. und Unterwald, F.C. J. Chem.Phys. 40, 2626 (1964)
- (96) Hauffe, K. und Morrison, S.R., Adsorption, S.159, De Gruyter, Berlin- New-York 1974
- (97) Ehrlich, G. Modern Methods in Surface Kinetics, in Adv.Catalysis 14, 255 (1963)
- (98) Cvetanovic, R.J. und Amenomiya, Y. Adv. Catalysis, 17, 103 (1967)
- (99) Mc Callum, J.R. und Tanner, J. Nature 225, 1127 (1970)
- (100) Marsh, H. und Foord, A.D. Carbon 11, 421 (1973)
- (101) Vastola, F.J., Mehra, K. und Walker, P.L. jr. Intern. Kohlenstofftagung, Carbon 72 Baden-Baden, 1972, Preprints S.65
- (102) Palkowitsch, J. Dissertation Universität Heidelberg (19)
- (103) Rodriguez-Reinoso, F., Thrower, P.A. und Rellick, G.S. Internat.Kohlenstofftagung (1972)Baden-Baden, Carbon '72, Reprints S. 77
- (104) Gillot, J., Bollmann, W. und Lux, B. Abstract of Papers, 8th Biennial Conf.Carbon Paper S.181, Buffalo (1967)

- (105) Tsuzuku, T., Komoda, T., Acta Cryst. 9, 90 (1956)
- (106) Megne, P., Sauvageot, R. und Duval, X. Carbon 11, 485 (1973)
- (107) Dubinin, M.M., Zaverina, E.d. und Serpinsky, V.V. J.Chem. Soc. 1955, 1760
- (108) Mentser, M. und Ergun, S. Carbon 5, 331 (1967)
Walker, P.L., Rusinko, F. und Austin, L.G. Advan.-Catalysis 11, 133 (1959)
- (109) Siegbahn, K. und Edvardson, K. NuclPhys. 1, 137 (1959)
- (110) Sokolowski, E. Nordling, C. und Siegbahn, K. Phys.Rev.110,776(1958)
- (111) Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlmann, A., Nordberg, R., Hamrin,K., Hedmann, J., Johansson, G., Bergmark,T., Karlson, E.S., Lindgren,I. und Lindgren, B. ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structures Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist und Wiksells, Uppsala, 1967
- (112) Siegbahn, K., Nordling,C.Johansson, G., Hedman, J., Heden, P.F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark,T.,Werme, L.O., Manne, R. und Beer, Y. "ESCA Applied to Free Molecules" North Holland, Amsterdam, 1969, S.104
- (113) Gelius, U., Roos, B. und Siegbahn, P. Chem.Phys.Lett. 4, 471 (1970)
- (114) Holsboer, F., Dissertation Universität München 1974
- (115) Wallbank, B., Johnson, C.E. und Main, I.G. J.Electron Spectroscopy 4, 263 (1974)
- (116) Culver, R.V. und Tompkins, F.C. Adv.Catalysis 11, 68 (1959)
- (117) Kurth, R. Diplomarbeit, Universität München (1974)
Schanz, K. Dissertation, Universität Heidelberg (1971)
- (118) Lamb, A.B. und Elder, L.W.Jr. J. Am.Chem.Soc. 53, 137 (1931)
und dort weitere Literaturzitate
- (119) Longuet-Higgins, H.C., Rec. trav. chim. 75, 825 (1956)
- (120) Tesner, P.A. und Echeistova, A.I.,
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 87(6) ,1029 (1952) , zitiert bei (121)
- (121) Tombrel, F. und Rappeneau, J., in: Les Carbones (A.Pacault ed.)
Band 2, S.783, Masson & Cie., Paris (1965)
- (122) Stover, E.R., GEC-Report 1964, Nr.64-RL-3069 ■, zitiert bei (121)
- (123) Low, M.D.J., Chem.Rev. 60, 267 (1960)
- (124) Fitzer, E. und Schlesinger, H., Carbon 3, 247 (1965)
- (125) Die Zuckerkohle war von Dr. F.Sinkel graphitisiert worden.
Über Herstellung von Zuckerkohlen siehe (31)

Lebenslauf

Am 9. April 1944 wurde ich in Plonsk, Polen geboren als
4. Kind des Maschinenbau- Meisters Otto Bewer
und seiner Frau Erna, geb. Kundrus

1950-1954 Volksschule in Gempfung, bei Neuburg/Dn.,
und in Bremen

1954-1963 Oberrealschule mit Schülerheim Hohenschwangau

Nov.1963- April 1964 Studium der Physik an der Universität München

Mai 1964 - 1971 Chemiestudium an der Universität München

1967 Vordiplom

Okt.1967-Mai 1968 Studium an der Faculté des Sciences in Paris

1970 Diplom- Chemiker - Hauptprüfung

ab Okt. 1970 Diplom- und Doktorarbeit am Institut für An-
organische Chemie der Universität München

ab Aug. 1971 Tutor zur Ausbildung von Studenten des
Höheren Lehramts

ab Jan. 1972 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten

17.März 1972 Heirat mit Frl. Marion Linhardt

